

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-227924

(43)Date of publication of application : 18.08.1992

(51)Int.Cl.

C08G 59/68
C08G 59/18

(21)Application number : 03-114740

(71)Applicant : DOW CHEM CO:THE

(22)Date of filing : 20.05.1991

(72)Inventor : JAMES L BERTRAM
HOTZ CHARLIE Z
WALKER LOUIS L
GAN JOSEPH

(30)Priority

Priority number : 90 526488
90 526487Priority date : 21.05.1990
21.05.1990

Priority country : US

US

(54) LATENT CATALYST, CURE -INHIBITED EPOXY RESIN COMPOSITION, AND LAMINATE PRODUCED THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an epoxy resin compsn. which contains a compd. which inhibits the reaction of a curative with a polyepoxide at low temps. in the presence of a cure catalyst by compounding a specific cure inhibitor into a polyepoxide.

CONSTITUTION: This compsn. is prepd. by incorporating a cure inhibitor (B) contg. boric acid, maleic acid, or a mixture of boric acid with at least one acid having a weakly nucleophilic anion into a polyepoxide (A). Thus, the reaction of the polyepoxide with a curative can be inhibited at low temps. in the presence of a cure catalyst. The compsn. can be exposed to a temp. at which a solvent present therein can be removed by evaporation without causing the epoxy resin to be substantially cured. In the presence of the inhibitor, the concn. of a catalyst present can be considerably increased without causing the cure of the compsn. in the step of solvent removal. A higher concn. of the catalyst gives a final product with higher crosslink density and Tg.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-227924

(43) 公開日 平成4年(1992)8月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/68	N K L	8416-4 J		
59/18	N K K	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数19(全 41 頁)

(21) 出願番号	特願平3-114740	(71) 出願人	590000020 ザ ダウ ケミカル カンパニー THE DOW CHEMICAL CO MPANY アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ ドランド, アボット ロード, ダウ セン ター 2030
(22) 出願日	平成3年(1991)5月20日	(72) 発明者	ジエイムス エル. パートラム アメリカ合衆国, テキサス 77566, レイ ク ジャクソン, サザン オーク ドライ ブ 115
(31) 優先権主張番号	5 2 6 4 8 8	(74) 代理人	弁理士 青木 朗 (外3名)
(32) 優先日	1990年5月21日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	5 2 6 4 8 7		
(32) 優先日	1990年5月21日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潜触媒、硬化抑制エポキシ樹脂組成物、およびそれから製造した積層品

(57) 【要約】

【構成】 (1) 低温で硬化剤とポリエポキシドの反応を抑制する、ホウ酸もしくはマレイン酸または弱求核性アニオンを有する少なくとも1種の酸とホウ酸の混合物を含む化合物；

(2)(a) ポリエポキシド化合物の硬化用触媒と (b) ホウ酸または弱求核性アニオンを有する少なくとも1種の酸とホウ酸の混合物を接触させることによって得られたエポキシドの硬化に適合した潜触媒系；

(3) 抑制剤または潜触媒組成物を含むエポキシ樹脂組成物；並びに

(4)(a) 抑制量の (1)、および所望により (b) 触媒量の、硬化剤とポリエポキシドの反応を促進するに有用な触媒を含む、ポリエポキシドの硬化用組成物。

【効果】 従来の組成物よりも高いTg、高い耐溶剤性、高い熱的性能（溶剤が閉じ込められない）、および長いゲル化時間を示す。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A. ポリエポキシドを含むエポキシ樹脂組成物であって；

B. ホウ酸もしくはマレイン酸、又は弱求核性アニオンを有する、少なくとも一種の酸とホウ酸の混合物を含む硬化抑制剤を含む組成物。

【請求項2】 ポリエポキシド又はアドバンストエポキシ樹脂を硬化させるために有用な組成物であって；

A. 高温でポリエポキシドと反応し得る硬化剤；および

B. 抑制量の、ホウ酸、もしくはマレイン酸、又は弱求核性アニオンを含む少なくとも一種の酸とホウ酸の混合物を含む組成物。

【請求項3】 更に、高温でポリエポキシドと反応し得る硬化剤を含む、請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 更に、硬化剤とエポキシドの硬化を促進し得る、アミン、複素環式窒素、ホスフィン、スルフィド、アンモニウム、ホスホニウム、アルソニウム、又はスルホニウム含有化合物又はその様な化合物の混合物を含むエポキシ樹脂触媒を含む、請求項1、2又は3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】 i) アミン、複素環式窒素、ホスフィン、スルフィド、アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム、又はアルソニウム含有化合物あるいはその混合物を含むポリエポキシド化合物の硬化用触媒と、

ii) ホウ酸、又は弱求核性アニオンを有する少なくとも一種の酸とホウ酸の混合物、を接触させることによって得られたポリエポキシドの硬化用触媒。

【請求項6】 硬化抑制剤及び触媒が、請求項5記載の触媒組成物の形態で存在することを特徴とする、請求項4記載の組成物。

【請求項7】 触媒が、エチルトリフェニルホスホニウムアセテート、エチルトリフェニルホスホニウムアセテート・酢酸錯体、テトラブチルホスホニウムアセテート、テトラブチルホスホニウムアセテート・酢酸錯体、エチルトリフェニルホスホニウムクロリド、エチルトリフェニルホスホニウムヨージド、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムヨージド及びテトラブチル水酸化ホスホニウムからなる群から選ばれたホスホニウム化合物；テトラブチル水酸化アンモニウム、テトラエチル水酸化アンモニウム、テトラメチル水酸化アンモニウム、エチルトリ(2-エトキシエチル)水酸化アンモニウム、トリエチル(2-チオエチルエチル)水酸化アンモニウム、N-メチル-N-メチレンメタンアミニウムアセテート、N-メチル-N-メチレンメタンアミニウムアセテート・酢酸錯体、N-メチル-N-メチレンメタンアミニウムクロリド、N-メチル-N-メチレンメタンアミニウムヨージド、N-メチルピリジニウムアセテート、N-メチルピリジニウムアセテート・酢酸錯体、N-メチルピリジニウムクロリド、N-メチルピリジニウムヨージド、1-エチル-2, 3-

2

ジメチルイミダゾリウムアセテート、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムアセテート・酢酸錯体、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムヨージド、N-メチルキノリニウムアセテート、N-メチルキノリニウムアセテート・酢酸錯体、N-メチルキノリニウムクロリド、N-メチルキノリニウムヨージド、N-メチル-1, 3, 5-トリアジニウムアセテート、N-メチル-1, 3, 5-トリアジニウムアセテート・酢酸錯体、N-メチル-1, 3, 5-トリアジニウムクロリド及びN-メチル-1, 3, 5-トリアジニウムヨージドからなる群から選ばれたアンモニウム化合物；エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン及びメチルジブチルアミンからなる群から選ばれた非複素環式アミン；または、イミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリウム、オキサゾール、ピロール、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、モルホリン、ピリダジン、ピリミジン、ピロリジン、ピラゾール、キノキサリン、キナゾリン、フタロジン、キノリン、プリン、インダゾール、インドール、インドラジン、フェナジン、フェナルザジン、フェノチアジン、ピロリン、インドリン、ピペリジン及びピペラジンからなる群から選ばれた複素環式アミン；あるいはその組合せであり；そして、存在するならば弱求核性アニオンを有する酸がフルロホウ酸である、請求項4, 5又は6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】 触媒が、第4級アミン含有又は複素環式アミン含有化合物である、請求項4～7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】 触媒が2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール又は2-フェニルイミダゾールである、請求項4～7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】 硬化剤が、無水物、1個よりも多い芳香族ヒドロキシルを含む化合物、ポリアミド又はポリアミンである請求項2～4及び6～9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】 硬化剤が、シアナミド、ジシアナミド、シアナミド又はジシアナミドの誘導体、ジヒドロキシフェノール、ピフェノール、ビスフェノール、ハロゲン化ビスフェノール、アルキル化ビスフェノール、トリスフェノール、フェノール-アルデヒド樹脂、ハロゲン化フェノール-アルデヒドノボラック樹脂、アルキル化フェノール-アルデヒドノボラック樹脂、フェノール-ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、アルキル化フェノール-ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、炭化水素-フェノール樹脂、炭化水素-ハロゲン化フェノール樹脂、炭化水

素-アルキル化フェノール樹脂、又はその組合せである、請求項2~4及び6~9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項12】 物品を塗布するための方法であって；

A) 請求項3~10のいずれか一項に記載の組成物と物品を接触させ（前記組成物は、所望により一種以上の混和性溶剤中にある）、

B) 所望により、存在する溶剤が蒸発するに充分であるが、ポリエポキシドがかなりの硬化を起す温度よりも低い温度の、加熱区分に塗布した物品を通し；そして、

C) 所望により、ポリエポキシドが少なくとも部分的な硬化を起すような条件下に塗布した物品をさらすことを含む、方法。

【請求項13】 触媒及び抑制剤が、予備成形された鋳体の形態で存在する、請求項12記載の方法。

【請求項14】 エポキシ樹脂組成物が、

i) 100部の、無極性溶剤中のポリエポキシド；

ii) 0.5~30部の、溶剤中の100部の樹脂あたりの硬化剤；

iii) 0.01~2.0部の、極性溶剤中の100部の樹脂あたりのホウ酸；及び

iv) 0.01~2.0部の、100部の樹脂あたりの触媒

〔ここで、抑制剤対触媒の比は、0.1:1~4.0:1.0である〕を含む、請求項11~13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】 物品が強化材である積層品を製造するための請求項14の記載の方法であって；さらに、

C. 塗布した強化材のセグメントを形成させ；

D. 塗布した強化材のセグメントを所望の配置に接触させ；

E. 塗布した強化材の接触させたセグメントを、ポリエポキシドが充分硬化する温度で圧力にさらす（圧力は、ポリエポキシドを各セグメント上に流させ、ポリエポキシド又はアドバンストエポキシ樹脂を隣接するセグメント上に混合するに充分である）ことを含む方法。

【請求項16】 請求項3~10のいずれか一項に記載の組成物の部分硬化反応生成物を含む〔ここで、部分硬化樹脂は、さらに硬化させることが可能である〕組成物。

【請求項17】 抑制剤の濃度を、ホウ酸濃度を増加させてゲル化時間を増加させ、またはホウ酸濃度を減少させてゲル化時間を減少させることによって調節することを特徴とする、請求項3, 4, 6, 7, 8, 9および10のいずれか1項に記載の組成物のゲル化時間を調節する方法。

【請求項18】 ホウ酸を、ジもしくはトリヒドロキシ置換炭化水素溶剤の溶液中において一種以上の本発明の他の成分と接触させることを特徴とする、請求項1~10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項19】 溶剤が、1, 2-プロパンジオール、ジエチレングリコール、またはグリセリンである、請求項

18記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、低温でエポキシ樹脂の硬化を抑制する化合物を含むエポキシ樹脂組成物およびエポキシ樹脂を硬化させるための潜触媒組成物に関する。本発明は、さらに、上記抑制剤およびエポキシ樹脂用硬化剤を含むエポキシ樹脂の硬化に有用な組成物に関する。本発明は、さらに、このような抑制された樹脂組成物から製造した塗料、並びにこのような抑制された樹脂組成物で塗布された、またはそれによって封入された材料に関する。本発明は、さらに、このような抑制された樹脂組成物から製造した積層品、プレプレグ、封入材料、および複合材料に関する。

【0002】エポキシ樹脂は、種々の用途、例えば、電気部分の封入において、複合材料において、溶液塗料において、プレプレグにおいて、および積層品において、粉末塗料として用いられる。多くのこれらの使用において、コントロールできる方法で、例えばより遅い時間でエポキシ樹脂を部分的に硬化させ、所望ならば、エポキシ樹脂を完全に硬化させることができることが望ましい。多くの使用において、エポキシ樹脂用硬化剤とエポキシ樹脂を、反応用触媒の存在下に接触させ、ある期間未硬化である、組成物を安定に保持することが望ましい。現在、エポキシ樹脂の硬化をコントロールし、エポキシ樹脂、硬化剤、およびエポキシ樹脂と硬化剤の反応用触媒を含む組成物の安定性を保持することは、極めて困難である。

【0003】いくつかの使用において、エポキシ樹脂、硬化剤、および触媒を溶液中で接触させ、次いで、塗料として基材上に塗布する。このような使用において、硬化したエポキシ樹脂に最適な特性を与えるために、溶剤は、除去しなければならない。かなりの硬化が起こる前にこれらの溶剤を除去することがしばしば望ましく、さもなければ、溶液は硬化したエポキシ樹脂中に閉じ込められ、それによって硬化した樹脂の最終特性を不利に影響し得る。しばしば、溶剤は、塗布した物品を高温にさらすことによって除去される。このような温度では、エポキシ樹脂は、硬化し始め、溶剤を閉じ込める傾向があり、それによって最終特性を不利に影響し得る。

【0004】硬化した、および部分的に硬化したエポキシ樹脂は、積層品において用いられる。ガラス積層品を製造するに用いられる常法には、エポキシ樹脂組成物で塗布されるガラスクロス、樹脂、樹脂用硬化剤、および硬化反応用触媒を含む浴槽に通すことが含まれる。一般に、浴槽には、45~95%の固形分を有する、種々の成分が溶解し、または分散する、1種以上の有機溶剤が含まれている。ガラスは、樹脂、硬化剤、および硬化反応用触媒でそれが塗布されるに十分な時間、浴槽中に滞留する。その後、塗布されたガラスは、加熱区分に通し、残留する溶剤を蒸発によって除去する。一般に、この区

分は、120℃～200℃の温度である。この区分の滞留時間は、溶剤を完全に揮発させて除去させるに十分である。その後、溶剤を除去した、樹脂、硬化剤、および触媒で塗布したガラスクロスは、硬化が起こる温度にさらすことによって、部分的に硬化させることができる。このような製品は、プレプレグと呼ばれる。次いで、プレプレグを造形品に形成し、または積み重ね、硬化剤および樹脂が硬化を完了する条件にさらすことができる。一般に、これには、積層品の種々の成分を高温で圧力をかけて、エポキシ樹脂がさらに硬化するに十分な時間接触させることが含まれる。通常、圧力は、いくつかの種類のプレスで加えられる。一度積層品をプレスから取り出すと、所望により、高温に、硬化反応が完了する時間、さらすことができる。この硬化方法において、ガラスクロス上の樹脂塗料は、流れ、隣接するガラスクロス上の塗料と混合し、それによって、硬化したエポキシ樹脂のマトリックスを介して、ともに融着したガラス層が得られる。

【0005】高いガラス転移温度は、多くの使用に望ましく、従って、ガラス転移温度を高くする方法が望まれている。さらに、完全な硬化を達成するに必要な時間を実質的に減少させることも望ましい。プレプレグのおよび積層品の製造業者は、より速く加工を促進する組成物を望んでいる。これは、加工装置のより有効な利用を可能にする。より速く加工を促進するために、塗布した基材を高温にさらさねばならず、または、エポキシ樹脂組成物は、より高い量の触媒を含まねばならない。残念なことには、溶液は、両方とも硬化反応をあまりコントロールできず、溶剤は、最終製品中に閉じ込められてしまい、それによって、極限の特性に影響し得る。

【0006】ひとつの態様において、連続プレス方法と呼ばれる方法を用いる。この方法において、プレプレグは、通常の積層品の加工よりもかなり高温で、短かい時間、例えば、210℃あたりの温度で2～4分間接触させる。このような条件下に完全な硬化を達成させることは、極めて困難である。これに対するひとつの可能性のある解決法は、多量の触媒または促進剤をエポキシ樹脂に添加することである。残念なことには、他の触媒を塗料浴に添加すると、その際、エポキシ樹脂のかなりの硬化なしに溶剤を除去する、または、エポキシ樹脂の部分的な硬化をコントロールする可能性が、かなり低減する。

【0007】いくつかの参考文献は、触媒としてフルオロホウ酸の塩（テトラフルオロボレート、フルオロホウ酸およびヒドロフルオロホウ酸）、並びにフルオボレートを含む硬化性エポキシ樹脂組成物を開示している。GB 963,058（1964年、7月8日公開）は、ヒドロフルオロホウ酸のアミン塩を開示している。米国特許第 4,438,254号（Doorakianらによって1984年3月20日に出版）は、テトラフルオロボレートのホスホニウム塩を開示してい

る。米国特許第 3,048,552号（Fangによって1962年8月7日に出版）は、第4級アンモニウムフルオボレート塩を開示している。James J. HarrisおよびSamuel C. Teminによる「Proposed Mechanism for Curing of Epoxy Resins with Amine-Lewis Acid Complexes or Salts」, J. Ap. Pol. Sc., Vol. 10, p. 523～534（1966）は、ピリジン並びに脂肪族および芳香族アミンのフルオボレート塩を開示している。いくつかの特許は、テトラフルオロボレート（フルオロホウ酸）のオニウム塩がエポキシ樹脂の硬化反応において促進剤として有用であることを開示している。Smithの米国特許第 4,318,766号、Martinの米国特許第 4,322,456号、Whiteside Jrらの米国特許第 4,410,596号、Corleyの米国特許第 4,544,732号、Corleyの米国特許第 4,554,342号、Corleyの米国特許第 4,581,436号、Goelらの米国特許第 4,766,196号、および Perryのカナダ特許893,191号。

【0008】日本国58/138729（1983年8月17日公開）は、本質的な成分が、（a）エポキシ樹脂、（b）アルケニルフェノールポリマー、並びに（c）潜硬化促進剤、とともに（d）繊維および/または粒状充填剤（ここで、アルケニルフェノールポリマーは、エポキシ樹脂中に粉末として充填剤とともに分散および混合されている）からなる樹脂成分である、熱硬化性成形材料を開示している。潜硬化促進剤として、アンモニウム化合物、ホスホニウム化合物、アルソニウム化合物、イミダゾリウム化合物、ピリジニウム化合物、またはモルホリニウム化合物の四置換ホウ素塩を開示している。テトラフェニルまたはテトラブチルボレート塩のみが開示されていると考えられる。

【0009】米国特許第 3,947,395号（Ogataらにより1976年3月30日に出版）は、（a）少なくとも1種のコールタールおよびアスファルト、（b）エポキシ樹脂、並びに（c）少なくとも1種のオニウムイオンの四置換ホウ素塩およびイミダゾリウムイオンの四置換ホウ素塩から本質的になる表面塗料（コンクリート、アスファルト、または金属の表面を塗布するために適当である）を開示している。この特許は、テトラフェニルまたはテトラ（置換フェニル）ホウ素塩のみが開示されていると考えられる。

【0010】Markertらの米国特許第 4,631,306号は、ポリエポキシドおよびポリイソシアネートの混合物から製造した絶縁の成分の製造方法を開示している。ホウ素トリハロゲン化物と第三級アミンおよびイミダゾールの付加錯体である潜触媒の使用を開示している。

【0011】Klarquistらの米国特許第 3,738,862号は、エポキシ樹脂積層品を製造するための方法およびこのような方法に有用な促進剤組成物を開示している。開示された適当な促進剤（触媒）には、他のうちで、モノカルボン酸の第一錫塩、リチウムベンゾエート、ある種の複素環式化合物、例えばイミダゾールおよびベンズイ

ミダゾール化合物並びにその塩、第三級アミンポレート、および第三級アミンが含まれる。適当な第三級アミンポレートは、室温で第三級アミンをポレート、すなわち、例えば、メチルポレート、またはトリエチルポレートと反応させることによって製造することができる。適当な第三級アミンポレートには、他のうちで、トリメチルアミンポレート、トリエチルアミンポレート、トリエタノールアミンポレート、トリイソプロパノールアミンポレート、ベンジルジメチルアミンポレート、 α -メチルベンジル、ジメチルアミンポレート、ジメチルアミノメチルフェノールポレート、およびトリジメチルアミノメチルフェノールポレートが含まれる。トリエタノールアミンポレートが特に好ましい。

【0012】Bertramらの米国特許第4,725,652号は、四置換オニウム化合物、例えばテトラブチルホスホニウムアセテート・酢酸錯体またはアミン化合物と弱求核性アニオンを有する酸、例えばフルオロホウ酸を反応させることによって製造したエポキシ反応用潜触媒を開示している。これらの触媒は、エポキシ樹脂のアドバンスメントまたは硬化反応用の安定な潜触媒を与える。

【0013】同時係属出願の、1988年11月18日に出願した第07/274,250号、1988年11月18日に出願した第07/274,227号、および1988年11月18日に出願した第07/274,264号は、貯蔵に安定な芳香族ヒドロキシル含有化合物およびエポキシ樹脂の混合物である触媒を開示しているが、イミダゾール化合物もしくはオニウム化合物、またはアミンおよび強求核性アニオンを有する酸のアダクトと、弱求核性アニオンを有する酸、例えばフルオロホウ酸を接触することによって形成したこれらの触媒は、高い硬化温度で比較的長い誘導時間を有する組成物となる。

【0014】上記の潜触媒系は、極限条件が硬化反応を開始させるために必要であるように良好に働く。それらの効果を逆にする、極限条件を必要としない硬化抑制組成物が必要とされている。適度な条件下にエポキシ樹脂組成物の硬化を促進することのできる潜触媒系が必要とされている。

【0015】溶剤を除去することのできる温度でかなりの硬化を行わないエポキシ樹脂組成物が必要とされている。さらに、B-段階または部分的なアドバンスをコントロールすることのできるエポキシ樹脂が必要とされている。さらに、溶剤が除去される温度で安定である、硬化触媒または促進剤の高濃度の使用を可能にする、および、B-段階または部分的なアドバンスメントのコントロールが可能である、エポキシ樹脂組成物が必要とされている。さらに、基材上に塗布した場合に、極限の特性を不利に影響することなくより速く加工することができる、エポキシ樹脂組成物が必要とされている。しばしば、エポキシ樹脂および硬化したエポキシ樹脂を用いて製造した多くの製品に対して、いくつかの異なる本質

が、製造過程の異なる部分を果たし得る。例えば、ひとつの本質が樹脂を製造し得り、第二の本質が強化材を含浸させるために用いられる樹脂配合物を製造し得り、そして、第三の本質がプレプレグ、または他の用いられる製品を製造し得る。一方、第四の本質は、最終製品、例えば積層品または印刷回路板を製造するであろう。しばしば、プレプレグまたは積層品を製造する本質は、専門的技術がなく、または配合物を製造するために望ましい。従って、配合物が積層される材料を塗布するに有用な組成物を製造することができる、望ましい。問題は、エポキシ樹脂硬化剤および触媒を予備配合した場合に、配合物が実質的に長い期間の貯蔵安定性を有し得ないことである。このような環境下に、配合物は、硬化を行い得り、その効果、プレプレグまたは積層品の製造業者に有用ではない。さらに、数週間周囲温度で実質的な安定性を有する、硬化用促進剤および硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物が必要とされている。

【0016】さらに、異なる最終使用者は、エポキシ樹脂塗料の異なる加工装置および塗布方法を有する。このような相違は、樹脂に異なる特性を必要とする。ひとつの特性は、樹脂のゲル化時間である。異なる最終使用者は、異なるゲル化時間を望む。樹脂のゲル化時間をコントロールして調節することができる方法を有することが望ましい。

【0017】要約すると、本発明は、低温で硬化反応用触媒の存在下に硬化剤とポリエポキシドの反応を抑制する一群の化合物の発明に関する。より詳細には、本発明は、

a) ポリエポキシド、および
b) ホウ酸もしくはマレイン酸、またはホウ酸と少なくとも1種の、弱求核性アニオンを有する酸の混合物を含む硬化抑制剤を含むエポキシ樹脂組成物に関する。

【0018】他の態様において、本発明は、高温でポリエポキシドを硬化させるために適合させた潜触媒系であって；

I) アミン、複素環式窒素、ホスフィン、スルフィド、アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウムもしくはアルソニウム含有化合物またはその混合物を含むポリエポキシド化合物の硬化用触媒；と

II) ホウ酸、またはホウ酸と少なくとも1種の、弱求核性アニオンを有する酸の混合物、を接触させることによって得られた触媒に関する。

【0019】さらに、他の態様において、本発明は、

a) ポリエポキシド；
b) ホウ酸、もしくはマレイン酸、またはホウ酸と少なくとも1種の、弱求核性アニオンを有する酸の混合物を含む硬化抑制剤；
c) 高温でポリエポキシドと反応し得るポリエポキシド用硬化剤；

d) 所望により、ポリエポキシドと硬化剤の反応用触

媒、並びに、

e) 所望により、a) がジエポキシドである場合に、ジヒドロキシ炭化水素、またはハロゲン化ジヒドロキシ炭化水素を含むエポキシ樹脂組成物を含む。

【0020】さらに他の態様において、本発明は、

a) 高温でポリエポキシドと反応し得る硬化剤；および
b) 抑制量の、ホウ酸、もしくはマレイン酸、またはホウ酸と少なくとも1種の、弱求核性アニオンを有する酸の混合物；並びに

c) 所望により、触媒量の、ポリエポキシドと硬化剤の反応を促進するに有用な触媒を含む、ポリエポキシドの硬化に有用な組成物に関する。

【0021】さらに他の態様において、本発明は、

A) 本発明の組成物と物品を接触させ；
B) 所望により、存在する溶剤を蒸発させるに十分であるが、ポリエポキシドがかなり硬化する温度よりも低い温度の加熱区分に塗布した物品を通し；そして
C) 所望により、ポリエポキシドが少なくとも部分的に硬化するような条件に塗布した物品をさらす；ことを含む、物品をエポキシ樹脂組成物で塗布するための方法に関する。

【0022】本発明は、いくつかの利点を有する。ポリエポキシド、硬化剤、触媒、および抑制剤を含む組成物は、存在する溶剤が、エポキシ樹脂のかんりの硬化なしに蒸発によって除去される温度にさらすことができる。さらに、抑制剤の存在下に、エポキシ樹脂組成物を溶剤の除去工程の間に硬化させずに、存在する触媒の濃度をかなり高くすることができる。より高い架橋密度は、より高い濃度の触媒を用いることによって達成することができる。これらのエポキシ樹脂組成物から製造した最終製品は、従って、高いガラス転移温度を示すことができる。ポリエポキシド、硬化剤、触媒および抑制剤を含むそれらの樹脂組成物は、周囲温度でかなり長い保存寿命を有する。本発明の組成物は、促進剤の濃度が加工において多く用いられるほど速い速度で加工することができる。組成物は、また、最終製品の特性を不利に影響せずに高温、例えば、連続プレス方法で加工することもできる。さらに、触媒、抑制剤、または潜触媒の量を調節することによって、樹脂のゲル化時間をコントロールして調節することができる。

【0023】本発明は、潜触媒系を含む新規樹脂組成物、およびそのような樹脂組成物を含む、またはそのような樹脂組成物で塗布した物品に関する。ひとつの態様において、本発明は、ホウ酸またはマレイン酸を含む硬化抑制剤の存在下におけるポリエポキシドを含む組成物である。このような組成物は、いくらかより遅い時間で硬化剤および／または硬化反応用触媒と組み合わせられ得る、その後、エポキシ樹脂用の多くの公知の使用のうちのひとつに用いることができる。好ましくは、この組成物は、2ヶ月より長く、より好ましくは6ヶ月以上、周

囲温度で安定である。

【0024】抑制剤および触媒は、ポリエポキシドと別々に接触させることができ、または所望により、抑制剤および触媒をポリエポキシドと接触させる前に接触させ、この結果錯体を形成させ、そしてその後錯体をポリエポキシドと接触させることができる。この態様において、抑制剤は、所望により弱求核性アニオンを有する少なくとも1種の酸と混合することができる。この潜触媒組成物は、抑制剤および触媒の両方が同時に存在するここに記載した態様において用いることができる。

【0025】さらに他の態様において、ポリエポキシド、ポリエポキシド用硬化剤、および所望により弱求核性アニオンを有する少なくとも1種の酸と混合した、ホウ酸もしくはマレイン酸を含む抑制剤を、接触させることができる。ポリエポキシドと硬化剤の反応に有用な触媒を組成物に添加し、その後、組成物を当業者に公知のポリエポキシドの用途において用いることができる。

【0026】さらに他の態様において、ポリエポキシドを硬化剤、所望により弱求核性アニオンを有する少なくとも1種の酸と混合した、ホウ酸もしくはマレイン酸を含む抑制剤、およびエポキシ樹脂と硬化剤の反応用触媒と接触させることができる。触媒および抑制剤は、別々に添加し、または予備形成させた錯体の形態で添加することができる。好ましくは、このような組成物は、周囲温度で2週間安定である。このような組成物は、10日間、より好ましくは20日間、最も好ましくは30日間の間150℃～170℃のゲル化時間にあまり変化を示さない。この組成物は、ポリエポキシド、すなわち、エポキシ樹脂組成物に公知の用途において用いることができる。

【0027】他の態様において、本発明は、ポリエポキシド、硬化剤〔ここで、そのような部分的な硬化は、ポリエポキシドと硬化剤の反応用触媒の存在下に起こる〕、および所望により弱求核性アニオンを有する少なくとも1種の酸と混合した、ホウ酸もしくはマレイン酸を含む硬化抑制剤の部分硬化反応生成物を含む。このような部分硬化生成物は、その後、いくつかの用途、例えば、塗料、積層品、複合材料、封入剤において、部分硬化生成物を適当な基材、強化剤などと接触させ、組成物を完全に硬化させることによって、用いることができる。このような部分硬化生成物を得るための方法は、当業者に公知である。特に、硬化剤およびポリエポキシドが部分的に反応するような条件下に成分を接触させる。ある態様において、反応性成分を基材の表面上で部分的に硬化させる。

【0028】他の態様において、硬化剤は、所望により弱求核性アニオンを有する少なくとも1種の酸と混合した、ホウ酸もしくはマレイン酸を含む硬化抑制剤、および所望により、硬化剤によるポリエポキシドの硬化用触媒と接触させる。この組成物は、その後、しばらくポリエポキシドと接触させ、硬化条件にさらす。

【0029】ここに記載した組成物は、種々の形態であることができる。特に、記載した種々の組成物は、粉末形態あるいは溶液もしくは分散系であることができる。種々の組成物が溶液もしくは分散系であるそれらの態様において、組成物の種々の成分は、別々にその成分に適当な溶剤に溶解させることができ、次いで種々の溶液を組み合わせ、十分に混合する。種々の成分のための溶剤は、好ましくは、溶剤が互いに混和性であるように選ばれることに注意すべきである。ここで用いる「十分に混合した」なる語は、比較的均質な溶液もしくは分散系である溶液の混合物を攪拌することを意味する。あるいは、成分を同じ溶剤もしくは分散剤に溶解もしくは分散させることができる。成分が部分的に硬化もしくはアドバンスされたそれらの態様において、本発明の組成物は、粉末形態、溶液形態、または特定の基材上に塗布されていることができる。

【0030】ここで用いられるポリエポキシドなる語は、1個より多いエポキシ部分を含む化合物を意味する。他の態様においては、平均して、分子あたりに1個より多いエポキシ部分を含む化合物の混合物を意味する。ここで用いられるポリエポキシドには、部分アドバンストエポキシ樹脂、すなわち、ポリエポキシドと硬化剤の反応生成物〔ここで、反応生成物は、平均して分子あたりに少なくとも1個の未反応エポキシド単位を有する〕が含まれる。

【0031】ここで用いることのできる、平均して分子あたりに1個より多いエポキシド基を有する好ましい化合物には、エポキシ樹脂、すなわち、例えば、多価フェノールのグリシジルエーテル、すなわち、平均して分子あたりに1個より多い芳香族ヒドロキシ基を有する化合物、すなわち、例えば、ジヒドロキシフェノール、ビスフェノール、ビスフェノール、ハロゲン化ビスフェノール、ハロゲン化ビスフェノール、アルキル化ビスフェノール、トリスフェノール、フェノールーアルデヒドノボラック樹脂、置換フェノールーアルデヒドノボラック樹脂、フェノールー炭化水素樹脂、置換フェノールー炭化水素樹脂、およびその組み合わせが含まれる。

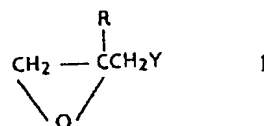
【0032】ポリエポキシド（ポリヒドロキシ炭化水素のポリグリシジルエーテル）は、エビハロヒドリンをポリヒドロキシ炭化水素またはハロゲン化ポリヒドロキシ

炭化水素と反応させることによって製造される。このような化合物の製造は、当業者に周知である。Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology 第3版, Vo 1.9, p.267~289 を参照のこと。

エビハロヒドリンは、式1

【0033】

【化1】



【0034】〔上式中、Yは、ハロゲン、好ましくはクロロもしくはブロモ、最も好ましくはクロロであり；そして、Rは、水素もしくはC₁~C₄アルキル、より好ましくはメチルである〕に相当する。

【0035】ここで、ポリヒドロキシ炭化水素は、炭化水素の主鎖および、平均して1個よりも多い、好ましくは2個以上の第一級もしくは第二級ヒドロキシ部分を有する化合物を意味する。ここで、ハロゲン化ポリヒドロキシ炭化水素は、1個以上のハロゲンおよび1個よりも多い、好ましくは2個以上の第一級もしくは第二級ヒドロキシ部分で置換された炭化水素主鎖を有する化合物を意味する。ヒドロキシル部分は、芳香族、脂肪族、または脂環式であることができる。

【0036】ジヒドロキシフェノール；ビスフェノール；ビスフェノール；ハロゲン化ビスフェノール；アルキル化ビスフェノール；トリスフェノール；水素化ビスフェノール；ノボラック樹脂、すなわち、ハロゲン化およびアルキル化フェノールを含むフェノールと単純アルデヒド、好ましくはホルムアルデヒドおよびヒドロキシベンズアルデヒドの反応生成物；並びにポリアルキレングリコールは、さらにより好ましい群のポリヒドロキシ炭化水素およびハロゲン化ポリヒドロキシ炭化水素のうちである。

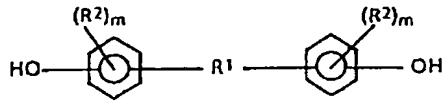
【0037】好ましいポリヒドロキシ炭化水素、およびハロゲン化ポリヒドロキシ炭化水素には、式2~5に相当するものが含まれる：

【0038】

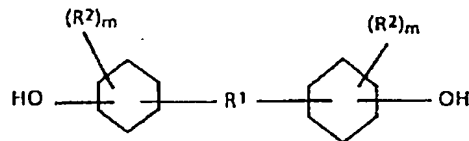
【化2】

13

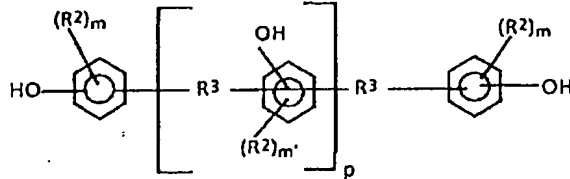
14



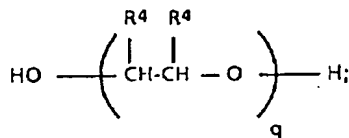
2



3



4

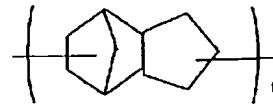


5

【0039】〔上式中、 R^1 は、それぞれ独立に、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキレン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ ハロアルキレン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキレン、カルボニル、スルホニル、スルフィニル、酸素、硫黄、直結合、または式

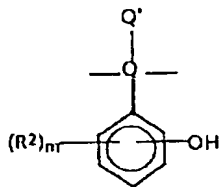
【0042】

【化4】



【0040】

【化3】



【0043】〔上式中、 t は、1~6、好ましくは1~3、最も好ましくは1の平均数である〕に相当する多環式部分である。好ましくは、 m' は、0~2の整数である。好ましくは、 m は、0~2の整数である。好ましくは、 p は、0~8、より好ましくは0~4の正の実数である。好ましくは、 q は、2~40、より好ましくは2~20、最も好ましくは5~15の正の実数である。 p および q は、それらが表す化合物が、 p および q が表す単位の分布を有する化合物の混合物として一般に見い出されるように、平均数を表す。ここで用いられるシクロアルキレンは、単環式および多環式炭化水素部分を意味する。

30

【0041】に相当する部分であり、 R^2 は、それぞれ独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキルまたはハロゲンであり； R^3 は、それぞれ独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキレンまたは $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキレンであり； R^4 は、それぞれ独立に、水素、メチル、ハロメチル、またはエチルであり、但し、エチレン単位上の1個の R^4 のみがメチル、ハロメチル、またはエチルであることができ； Q は、それぞれ独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ ハロカルビル部分であり； Q' は、それぞれ独立に水素、シアノ、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{14}$ アルキル基であり； m は、それぞれ独立に0~4の整数であり； m' は、それぞれ独立に0~3の整数であり、 p は0~10の正の実数であり； q は、1~80の正の実数である。 R^1 は、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキレン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ ハロアルキレン、カルボニル、硫黄、または直結合である。 R^1 は、より好ましくは、直結合、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキレン、またはフッ素化プロピレン (= $\text{C}(\text{CF}_3)_2$) である。 R^1 は、最も好ましくは、プロピレンである。 R^2 は、好ましくは、メチル、プロモ、またはクロロ；最も好ましくは、メチルまたはプロモである。 R^3 は、好ましくは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキレンまたは式

40

50

【0044】最も好ましい群のポリヒドロキシ炭化水素は、ジヒドロキシフェノールである。好ましいジヒドロキシフェノールには、フェノール性基と反応性でない置換基を含むものが含まれる。このようなフェノールの例は、2, 2-ビス (3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン；2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン；2, 2-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン；ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン；1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン；1, 1'-ビス (2, 6-ジプロモ-3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン；ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン；ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド；レソルシノールおよびヒドロキノンである。好ましいジヒドロキシフェノール性化合物は、2, 2-ビス

15

(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)および2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパンである。

【0045】ここで用いるハロアルキルは、炭素鎖、および1個以上のハロゲンで置換された水素を有する化合物を意味する。ハロアルキルは、また、全ての水素原子がハロゲン原子で置換された化合物も意味する。ここで用いるアルキレンは、2価のアルキル部分を意味する。

【0046】ここで用いるヒドロカルビルなる語は、いずれもの脂肪族、脂環式、芳香族、アリール置換脂肪族*10

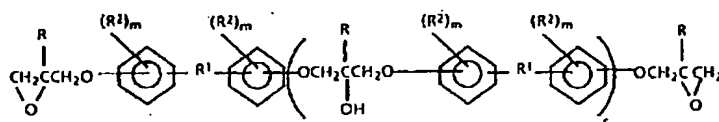
16

*もしくは脂環式、または脂肪族もしくは脂環式置換芳香族基を意味する。脂肪族基は、置換されていても未置換であってもよい。同様に、ヒドロカルビルオキシなる語は、それと、それが結合している炭素原子の間に酸素結合を有するヒドロカルビル基を意味する。

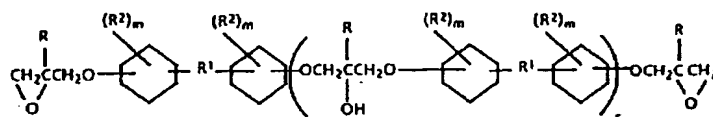
【0047】ポリエポキシドは、好ましくは、式6~9のうちの1種に相当する。

【0048】

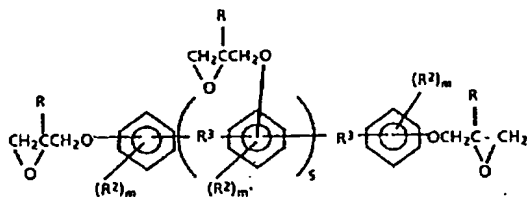
【化5】



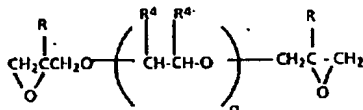
6



7



8



9

【0049】〔上式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, m, m',$ および q は、既に規定した通りであり； r は、0~40の正の実数であり；そして s は、0~10の正の実数である〕。

【0050】好ましくは、 r は、0~10、最も好ましくは1~5の正の実数である。好ましくは、 s は、0~8、最も好ましくは1~4の正の実数である。正の実数としてここに意味される全ての変数、すなわち、 r および s は、化合物が単位の分布を含むことを意味するように、平均数である。好ましいエポキシド化合物は、平均して分子あたりに1個よりも多い脂肪族ヒドロキシ基を有する化合物のジグリシジルエーテル、すなわち、例えば、脂肪族ジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテルトリオール、ポリエーテルテトラオールおよびその組み合わせである。平均して分子あたりに1個よりも多い芳香族ヒドロキシ基を含む化合物のアルキレンオキシドアダクト、すなわち、例えば、ジヒドロキシフェノール、ビスフェノール、ビスフェノール、ハロゲン化ビスフ

エノール、アルキル化ビスフェノール、トリスフェノール、フェノール-アルデヒドノボラック樹脂、ハロゲン化フェノール-アルデヒドノボラック樹脂、アルキル化フェノール-アルデヒドノボラック樹脂、炭化水素-フェノール樹脂、炭化水素-ハロゲン化フェノール樹脂または炭化水素-アルキル化フェノール樹脂のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、またはブチレンオキシドアダクト、あるいはその組み合わせなどもまた好ましい。

【0051】好ましいエポキシ樹脂には、例えば、レソルシノール、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールAP〔1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン〕、ビスフェノールF、ビスフェノールK、テトラプロモビスフェノールA、フェノール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂、アルキル置換フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、クレゾール-ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、

ジシクロペンタジエン-フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン-置換フェノール樹脂、テトラメチルピフェノール、テトラメチル-テトラプロモピフェノール、テトラメチルトリプロモピフェノール、テトラクロロビスフェノールA、およびその組み合わせのジグリシジルエーテルが含まれる。

【0052】ひとつの態様において、ポリエポキシドは、既に記載したような、1種以上のポリエポキシドと1種以上のポリヒドロキシ炭化水素またはそのハロゲン化誘導体の反応生成物であるアドバンストエポキシ樹脂を意味する。このようなポリヒドロキシ炭化水素は、既に記載した。あるいは、ポリエポキシドは、カルボキシル置換炭化水素と反応させることができる。カルボキシル置換炭化水素は、炭化水素主鎖および1個以上、好ましくは1個より多い、最も好ましくは2個のカルボキシル部分を有する化合物である。好ましくは、このような化合物は、式10；

【0053】 R^5 (COOH)

10

〔上式中、 R^5 は、所望により主鎖に沿って酸素を含む、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル部分であり、そして、 u は、1以上の整数である〕に相当する。 R^5 は、好ましくは、所望により酸素を含む、 $C_1 \sim C_{10}$ 直鎖または枝分れ鎖アルカンもしくはアルケンである。好ましくは、 u は、1~4、最も好ましくは2である。脂肪酸および脂肪酸二量体は、有用なカルボン酸置換炭化水素のうちである。カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、オクタン酸、ベルサチン酸(versatic acid)、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エルカ酸、ペンタデカン酸、マルガリン酸、アラキシン酸、およびその二量体が脂肪酸に含まれる。

【0054】ひとつの好ましい態様において、1種以上のポリヒドロキシ炭化水素またはそのハロゲン化誘導体および1種以上のカルボキシル置換炭化水素をポリヒドロキシ化合物のポリグリシジルエーテルまたはそのハロゲン化誘導体と反応させる。このような反応を行う方法は、当業者に公知である。H. LecおよびK. Nevilleによる「The Handbook of Epoxy Resins」(1967), McGraw Hill, New York、並びに米国特許第2,633,458号；第3,477,990号；第3,821,243号；第3,907,791号；第3,975,397号；および第4,071,477号参照のこと。所望により、少量のモノヒドロキシ置換炭化水素を反応混合物に含めることができる。

【0055】他の態様において、ポリエポキシドは、ポリエポキシドおよび1個よりも多いイソシアネート部分を含む化合物、すなわちポリイソシアネートの反応生成物である。好ましくは、ポリエポキシドは、ここに記載された方法に従い製造される限り5~30、好ましくは5~20、最も好ましくは10~20重量%のイソシアネート含有量を有し、そして、オキサゾリドン環に転化させた50

~100%の原イソシアネート基およびイソシアヌレート環に転化させた0~50%の原イソシアネート基を有するエポキシで末端封鎖されたポリオキサゾリドンである。

【0056】エポキシで末端封鎖されたポリオキサゾリドン(イソシアネート改質エポキシ樹脂)は、好ましくは、ポリエポキシド化合物とポリイソシアネート化合物を、エポキシ基およびイソシアネート基の反応用触媒の存在下に高温で反応させることを含む方法によって製造される。好ましくは、方法には、まず、(1)5~30、好ましくは5~20、最も好ましくは10~20重量%のポリイソシアネート化合物を3~90、好ましくは15~60、最も好ましくは20~45分間以内に(2)(a)70~95、好ましくは80~95、最も好ましくは80~90重量%のポリエポキシド化合物、および(b)0.01~2、好ましくは0.02~1、最も好ましくは0.02~0.1重量%の触媒〔前記の重量%は、ポリエポキシド化合物およびポリイソシアネート化合物の合計重量に基づく〕の混合物に添加することが含まれる。その後、混合物を110℃~200℃、好ましくは120℃~180℃、最も好ましくは140℃~160℃の温度に5~180、好ましくは30~120、最も好ましくは60~90分間加熱する。オキサゾリドンおよびイソシアヌレート環へのイソシアネート基の転化は、以下の方法においてコントロールされる：

【0057】(i)オキサゾリドン環への高い転化が望ましい場合には、所与量の触媒および所与量のポリイソシアネート化合物を用いて反応温度を増加させることにより；もしくは

(ii)オキサゾリドン環への高い転化が望ましい場合には、所与の反応温度および所与量のポリイソシアネート化合物を用いて触媒量を増加させることにより；または

(iii)イソシアヌレート環への高い転化が望ましい場合には、所与量の触媒および所与の反応温度で用いるポリイソシアネート量を増加させることにより；もしくは、

(iv)イソシアヌレート環への高い転化が望ましい場合には、所与の反応温度、所与量の触媒、および所与量のポリエポキシドおよびポリイソシアネート化合物でポリイソシアネート化合物の添加速度を増加させることによる。

【0058】この態様に有用なポリエポキシドは、前に記載している。有用なポリイソシアネート化合物は、式11：

$(O=C=N) - R^6$

11

〔上式中、 R^6 は、置換された、もしくは未置換の脂肪族、芳香族または複素環式多価基であり、そして、 v は、1よりも大きく5よりも小さい、好ましくは1.5~4、最も好ましくは2~3の平均値を有する〕によって表される。好ましいポリイソシアネートの例には、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)およびその異性体、MDIの高官能同族体(通常「高分子

量MDI」と呼ばれている)、トルエンジイソシアネート(TDI)、例えば、2, 4-トルエンジイソシアネートおよび2, 6-トルエンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)およびイソホロンジイソシアネートが含まれる。また、本発明の実施において2種以上のポリイソシアネートの混合物を用いることもできる。他の好ましいポリイソシアネート化合物は、米国特許第 3, 313, 747号; 第 4, 066, 628号、および第 4, 742, 146号に記載されている。

【0059】より好ましいポリイソシアネート化合物は、4, 4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)およびその異性体、高分子量MDI、並びにトルエンジイソシアネート(TDI)である。最も好ましいポリイソシアネート化合物は、4, 4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、その異性体、および高分子量MDIである。

【0060】ポリエポキシド化合物とポリイソシアネート化合物の反応を促進するために適当な触媒を用いる。有用な触媒の例には、カルボン酸亜鉛、有機亜鉛キレート化合物、トリアルキルアルミニウム、第四級ホスホニウム、およびアンモニウム塩、第三級アミンおよびイミダゾール化合物が含まれる。好ましい触媒は、イミダゾール化合物である。特に好ましい触媒は、2-フェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、および4, 4'-メチレンビス(2-エチル-4-メチルイミダゾール)である。触媒は、一般に、用いたポリエポキシド化合物およびポリイソシアネート化合物の合計重量に対して0.01~2、好ましくは0.02~1、最も好ましくは0.02~0.1重量%の量で用いられる。ポリイソシアネート化合物は、ポリエポキシドおよびポリイソシアネート反応体の合計重量に対して5~30、好ましくは5~20、最も好ましくは10~20重量%の量で用いられる。ポリエポキシド化合物は、ポリエポキシドおよびポリイソシアネート反応体の合計重量に対して、70~95、好ましくは80~95、最も好ましくは80~90重量%の量で用いられる。

【0061】好ましくは、触媒は、ポリイソシアネート化合物の添加を始める前に、ポリエポキシドを含む反応容器に添加される。触媒は、所望ならば、ポリエポキシドに添加する前に適当な溶剤中に溶解させ、均質化を改良することができる。触媒を添加する温度は、重要ではない。一般に、触媒は、反応温度よりも低い温度で添加される。次いで温度を上昇させ、反応温度を保持しながら触媒およびポリエポキシドの混合物へのポリイソシアネートのコントロールされた添加を始める。ポリイソシアネートは、反応温度を保持しながら、3~90、好ましくは15~60、最も好ましくは20~45分間以内で反応容器に添加される。反応温度は、5~180、好ましくは15~

120、最も好ましくは30~90分間のポリイソシアネートの完全な添加の後、保持される。一般に、ポリエポキシド化合物およびポリイソシアネート化合物の反応は、純粋に、すなわち、溶剤または他の液体反応希釈剤の不在下に行われる。

【0062】本発明に有用な硬化剤は、ポリエポキシドまたはアドバンストエポキシ樹脂と反応して、硬化した最終生成物を形成する、当業者に公知の化合物である。酸性またはアルカリ性である物質は、このような有用な

10 硬化剤のうちに含まれる。

【0063】好ましい硬化剤の例には、他のうちで、前に記載したような芳香族ポリヒドロキシ含有化合物が含まれる。多塩基酸およびそれらの無水物、すなわち、例えば、ジ-、トリ-、および高級カルボン酸、例えば、酢酸、フタル酸、テルフタル酸、こはく酸、アルキルおよびアルケニル置換こはく酸、酒石酸、並びに特に、重合した不飽和酸、すなわち、例えば、少なくとも10個の炭素原子、好ましくは14個よりも多くの炭素原子を含むもの、例えば、ドデセン二酸、10, 12-エイコサジエン二酸、および無水物、例えば、無水フタル酸、無水こはく酸、無水マレイン酸、ナド酸無水物(エンド-シス-ビスクロ- (2, 21)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物)、ナド酸メチル無水物(メチルビスクロ- (2, 21)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物異性体)、無水ピロメリット酸、および無水トリメリット酸。有用である他の酸の種類は、硫黄、窒素、リン、またはハロゲンを含むもの; 塩化物酸、ベンゼンホスホン酸、スルホンジプロピオン酸ビス(4-カルボキシフェニル)アミドである。

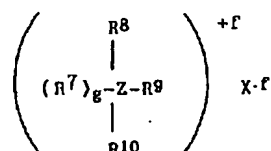
40 【0064】他の好ましい硬化剤には、アミノ含有化合物、すなわち、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジシアンジアミド、ベンゾグアニミン、メラミン、ピリジン、シクロヘキシルアミン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアニリン、トリエタノールアミン、ピペリジン、テトラメチルピペラミン、N, N-ジブチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N-ジエチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、2, 3-ジアミノ-2-メチルブタン、2, 3-ジアミノ-2-メチルペンタン、2, 4-ジアミノ-2, 6-ジメチルオクタン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジステアリルアミド、ジアリルアミン、ジシクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン、エチルシクロヘキシルアミン、ピロリジン、2-メチルピロリジン、テトラヒドロピリジン、2-メチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、ジアミノピリジンおよびメタフェニレンジアミン、並びにアミンおよびポリエポキシドの可溶のアダクト、そしてそれらの塩、例えば米国特許第 2, 651, 589号および米国特許第 2, 640, 037号に記載されたようなものが含まれる。さらに他の例には、ポリア

ミンおよびモノエポキシドのアセトン可溶反応生成物、ポリアミンと不飽和ニトリル、例えば、アクリロニトリルのアセトン可溶反応生成物、モノカルボン酸とポリアミンを反応させることによって得られるようなイミダゾリン化合物、メルカプタンもしくは活性水素を含むホスフィンとハロゲン化エポキシドを反応させてハロヒドリンを形成させ、脱塩化水素し、次いで得られた生成物をポリアミンと反応させることによって得られるような硫黄および/またはリン含有ポリアミン、ポリアミンとアクリレートの可溶反応生成物、並びに多くの他の種類のアミンの反応生成物が含まれる。

【0065】さらに他の、用いることのできる硬化剤には、三フッ化ホウ素、並びに三フッ化ホウ素とアミン、エテル、およびフェノールの錯体が含まれる。フリーデルクラフツ金属塩、例えば、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、および他の塩、例えば亜鉛フルオロボレート、過塩素酸マグネシウム、および亜鉛フルオシリケート：無機酸および部分エステル、例えばリン酸並びにn-ブチルオルトチオホスフェート、ジエチルオルトホスフェート、およびヘキサエチルテトラホスフェートを含むその部分エステル。

【0066】用いられる他の種類の硬化剤には、活性アミノおよび/またはカルボキシル基を含むポリアミド、および好ましくは、多数のアミノ水素原子を含むものが含まれる。これらのポリアミドを製造するにおいて用いられる多塩基性物質の例には、他のうちで、1, 10-デカン二酸、1, 12-ドデカンジエン二酸、1, 20-エイコサジエン二酸、1, 14-テトラデカン二酸、1, 18-オクタデカン二酸、並びに上記のような脂肪酸二量体および三量体が含まれる。ポリアミドを製造するにおいて用いられるアミンには、好ましくは、脂肪族および脂環式ポリアミン、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミンおよび3-(N-イソプロピルアミノ)プロピルアミンが含まれる。特に好ましいポリアミドは、12個以下の炭素原子を含む脂肪族ポリアミド並びに25個までの炭素原子を含むエチレン系不飽和脂肪酸を二量化および/または三量化することによって得られた高分子量脂肪酸から誘導されたものであ

式 12



【0071】〔上式中、R⁷、R⁸、R⁹ およびR¹⁰は、それぞれ独立に、1~18個、好ましくは1~9個の炭素原

*る。これらの好ましいポリアミドは、好ましくは40℃で10~750 ポアズ、好ましくは40℃で20~250 ポアズの粘度を有する。好ましいポリアミドは、また、50~450 のアミン価をも有する。

【0067】さらに他の硬化剤の群は、メチロール置換基を含むメラミン反応生成物を基材とするものである。

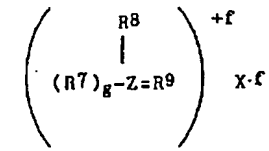
【0068】好ましい硬化剤は、ここに記載した芳香族ヒドロキシル含有化合物、多塩基酸無水物、ポリアミン、およびアミドである。より好ましい硬化剤には、ここに記載した好ましい芳香族ヒドロキシル化合物、脂肪族ポリアミン、ポリグリコールジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン、アミドアミン、イミダゾリン、反応性ポリアミド、ケチミン、アラ脂肪族ポリアミン（例えば、キシリレンジアミン）、脂環式アミン（例えば、イソホロンジアミンまたはジアミノシクロヘキサン）メタレンジアミン、3, 3-ジメチル-4, 4-ジアミノジシクロヘキシルメタン、複素環式アミン（アミノエチルピペラジン）、芳香族ポリアミン、（メチレンジアニリン）、ジアミノジフェニルスルホン、マンニヒ塩基、フェナールカミン、およびN, N', N''-トリス（6-アミノヘキシル）メラミンが含まれる。シアナミド、ジシアンジアミドおよびその誘導体、ジアミノジフェニルスルホン、並びにメチレンジアニリンが、最も好ましい。

【0069】本発明に有用な触媒は、ポリエポキシドと硬化剤の反応を触媒作用し、低温で抑制剤の存在下に潜伏性を保持する触媒である。潜伏性は、ここで、触媒が低温で反応を触媒作用しないことを意味する。好ましくは、触媒は、150℃以下、より好ましくは160℃以下の温度で潜伏性である。潜伏は、抑制剤を含まない組成物と比較した抑制剤が存在する場合のきわめて高いストロークキュアー時間によって示される。好ましい触媒の例は、アミン、ホスフィン、複素環式窒素、アンモニウム、ホスホニウム、アルソニウムまたはスルホニウム部分を含む化合物である。より好ましい触媒は、複素環式窒素およびアミン含有化合物であり、さらにより好ましい化合物は、複素環式窒素含有化合物である。以下の式12または13

【0070】

【化6】

式 13



子を有するヒドロカルビル基、または1~18個、好ましくは1~9個の炭素原子を有し、さらに1個以上の酸

素、硫黄、ハロゲン、または窒素原子をも含むヒドロカルビル基であるか、あるいは、2個のこのようなR⁷, R⁸, R⁹、およびR¹⁰基は、結合して、1個以上の炭素原子以外の原子を含む複素環を形成することもでき；Xは、それぞれ、比較的強い求核酸の酸のアニオン部分であり；Zは、リン、窒素、硫黄、またはヒ素であり；fは、アニオンXの原子に等しい値を有し；そしてgは、Zの原子によって0または1の値を有する]によって表されるものは、好ましい触媒のうちである。

【0072】触媒として有用な特に適当なオニウムまたはアミン化合物には、例えば、エチルトリフェニルホスホニウムアセテート、エチルトリフェニルホスホニウムアセテート・酢酸錯体、テトラブチルホスホニウムアセテート、テトラブチルホスホニウムアセテート・酢酸錯体エチルトリフェニルホスホニウムクロリド、エチルトリフェニルホスホニウムヨージド、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムヨージド、テトラブチル水酸化ホスホニウム、テトラブチル水酸化アンモニウム、テトラエチル水酸化アンモニウム、テトラメチル水酸化アンモニウム、N-メチルモルホリン、2-メチルイミダゾール、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、エチルトリ(2-ヒドロキシエチル)水酸化アンモニウム、エチルトリ(2-エトキシエチル)水酸化アンモニウム、トリエチル(2-チオエチルエチル)水酸化アンモニウム、N-メチル-N-メチレンメタンアミニウムアセテート、N-メチル-N-メチレンメタンアミニウムアセテート・酢酸錯体、N-メチル-N-メチレンメタンアミニウムクロリド、N-メチル-N-メチレンメタンアミニウムヨージド、N-メチルピリジニウムアセテート、N-メチルピリジニウムアセテート・酢酸錯体、N-メチルピリジニウムクロリド、N-メチルピリジニウムヨージド、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムアセテート、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムアセテート・酢酸錯体、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムヨージド、N-メチルキノリニウムアセテート、N-メチルキノリニウムアセテート・酢酸錯体、N-メチルキノリニウムクロリド、N-メチルキノリニウムヨージド、N-メチル-1, 3, 5-トリアジニウムアセテート、N-メチル-1, 3, 5-トリアジニウムアセテート・酢酸錯体、N-メチル-1, 3, 5-トリアジニウムクロリド、N-メチル-1, 3, 5-トリアジニウムヨージドおよびそのいずれかの組み合わせが含まれる。

【0073】ここで適当に用いることのできるアミン化合物には、例えば、第一級、第二級、第三級、脂肪族、脂環式、芳香族または複素環式アミンが含まれる。ここで用いることのできる好ましい非複素環式アミンには、適当には1~60個、より適当には2~27個、最も適当に

は2~18個の炭素原子を含むものが含まれる。特に好ましいアミンには、例えば、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリアイソプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミンおよびメチルジブチルアミン並びにその組み合わせが含まれる。

【0074】アミン水素の全てが適当な置換基、例えば、炭化水素基、好ましくは脂肪族、脂環式、または芳香族基によって置換された開鎖または環状構造を有するモノまたはポリアミンは、触媒として用いることのできる好ましい第三級アミンのうちである。これらのアミンの例には、他のうちで、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ピリジン、およびキノリンが含まれる。好ましいアミンは、トリアルキル、トリシクロアルキル、およびトリアリールアミン、例えば、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、トリ(2, 3-ジメチルシクロヘキシル)アミン、並びにアルキルジアルカノールアミン、例えば、メチルジエタノールアミン並びにトリアルカノールアミン、例えばトリエタノールアミンである。弱第三級アミン、例えば水溶液中において10よりも小さいpHを与えるアミンは、特に好ましい。

【0075】特に好ましい第三級アミン促進剤は、ベンジルジメチルアミンおよびトリスジメチルアミノメチルフェノールである。

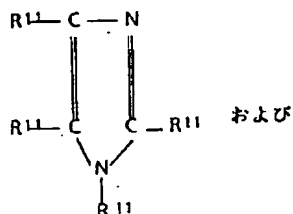
【0076】脂肪族、脂環式、芳香族、または複素環式第二級アミン化合物、および分子あたりに平均して1個よりも多いビシナルエポキシド基を有するエポキシ樹脂のアダクト、すなわち、例えば、2-メチルイミダゾールおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルのアダクトが好ましい。これらのアダクトは、第二級アミン化合物とエポキシ樹脂を25℃~150℃、好ましくは60℃~125℃、より好ましくは80℃~100℃の温度で反応させることによって容易に製造することができる。第二級アミン化合物およびエポキシ樹脂は、1:1~5:1、好ましくは1:1~3:1、より好ましくは1:1~1.5:1の第二級アミン化合物対エポキシド基のモル比を与える量で用いられる。アダクトは、適当な溶剤、すなわち、例えば、アルコール、エーテル、グリコールエーテルおよびケトンの存在下に製造することができる。ここで有用な複素環式窒素化合物の例には、1988年11月18日に出版した第07/274,250号の「Latent, Curable, Catalyzed Mixtures of Epoxy Containing and Phenolic Hydroxyl Containing Compounds」なる題名の特許査定された同時係属特許出願に記載されているものが含まれる。

【0077】ここで用いることのできる好ましい複素環

25

式第二級および第三級アミンまたは窒素含有化合物には、例えば、イミダゾール、イミダゾリジン、イミダゾリン、オキサゾール、ピロール、チアゾール、ピリジン、ピラジン、モルホリン、ピリダジン、ピリミジン、ピロリジン、ピラゾール、キノキサリン、キナゾリン、フタロジン、キノリン、プリン、インダゾール、インドール、インドラジン、フェナジン、フェナルサジン、フェノチアジン、ピロリン、インドリン、ピペリジン、ピ*

14



および

【0080】〔上式中、 R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または有機基、例えば炭化水素基または置換された炭化水素基、例えば、エステル、エーテル、アミド、イミド、アミノ、ハロゲン、またはメルカプトで置換された炭化水素基から選ばれるか、あるいは、2個の隣接する R^{11} が結合して、5または6員環を形成することもできる〕をそれぞれ含むものが、触媒として有用な複素環式窒素含有化合物のより好ましい群のうちである。特に好ましいイミダゾールは、 R^{11} が水素または炭化水素基、好ましくはアルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アリール、アルカリールまたはアリールアルキル基であるもの、特に15個以下の炭素原子を含むものである。

【0081】それらの特性および構造式を含むイミダゾールおよびベンズイミダゾールの化学のより詳細な説明は、Interscience Publishers, Inc., New Yorkによって出版された Klaus Hofmannによる「Imidazole and Its Derivates」なる題名の本(1953)に見い出される。イミダゾールの例には、他のうちで、イミダゾール、ベンズイミダゾールが含まれ並びに、好ましい置換されたイミダゾールの例には、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、2-ペンチルイミダゾール、2-ヘキシルイミダゾール、2-シクロヘキシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ノニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1-エチル-2-メチルベンゾイミダゾール、2-メチル-5, 6-ベンズイミダゾール、1-ピニルイミダゾール、1-アリル-2-メチルイミダゾール、2-シアノイミダゾール、2-クロ

26

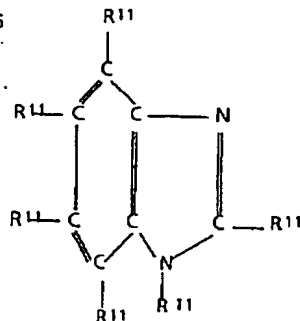
*ベラジン、およびその組み合わせが含まれる。

【0078】複素環中に、(1)置換された $C=N-C$ 基、および(2)イミダゾール、例えば式14および15に相当する置換されたイミダゾールおよびベンズイミダゾールを含む第二級アミノ基、

【0079】

【化7】

15



ロイミダゾール、2-プロモイミダゾール、1-(2-ヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジメチロールイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-クロロメチルベンズイミダゾール、2-ヒドロキシベンズイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-シクロヘキシル-4-メチルイミダゾール、4-ブチル-5-エチルイミダゾール、2-ブトキシ-4-アリルイミダゾール、2-カルボエトキシブチル、4-メチルイミダゾール、2-オクチル-4-ヘキシルイミダゾール、2-メチル-5-エチルイミダゾール、2-エチル-4-(2-エチルアミノ)イミダゾール、2-メチル-4-メルカプトエチルイミダゾール、2, 5-クロロ-4-エチルイミダゾール、およびその混合物が含まれる。アルキル置換イミダゾール、2, 5-クロロ-4-エチルイミダゾール、およびフェニル置換イミダゾール、並びにその混合物が特に好ましい。2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、および2-フェニルイミダゾールがさらに好ましい。

【0082】ここで用いることのできるピラゾール化合物には、ポリエポキシドの硬化を触媒作用するものが含まれ、当業者に周知である。好ましいピラゾール化合物には、ピラゾール、1-メチルピラゾール、3-メチルピラゾール、4-ブチルピラゾール、1-メチル-3-プロピルピラゾール、3-エチル-5-メチルピラゾール、1-(3-ヒドロキシプロピル)ピラゾール、5-フェニルピラゾール、5-ベンジルピラゾール、1-フェニル-3-メチルピラゾール、1-シアノピラゾール、3-クロロピラゾール、および4-プロモ-1-メチルピラゾールが含まれる。

【0083】ここで用いることのできるオキサゾール化合物は、ポリエポキシドの硬化を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいオキサゾール化合物には、オキサゾール、4-メチルオキサゾール、2-メチルオキサゾール、4-ブチルオキサゾール、2-メチル-5-プロピルオキサゾール、2-エチル-4-メチルオキサゾール、2-(3-ヒドロキシプロピル)オキサゾール、4-フェニルオキサゾール、5-ベンジルオキサゾール、2-フェニル-5-メチルオキサゾール、2-シアノオキサゾール、4-クロロオキサゾール、および4-ブロモ-2-メチルオキサゾールが含まれる。

【0084】ここで用いることのできるイミダゾリジン化合物は、ポリエポキシドの硬化を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいイミダゾリジン化合物には、イミダゾリジン、1-メチルイミダゾリジン、2-メチルイミダゾリジン、4-ブチルイミダゾリジン、1-メチル-3-プロピルイミダゾリジン、1-エチル-4-メチルイミダゾリジン、1-(3-ヒドロキシプロピル)イミダゾリジン、2-フェニルイミダゾリジン、1-ベンジルイミダゾリジン、2-フェニル-1-メチルイミダゾリジン、4-シアノイミダゾリジン、4-クロロイミダゾリジン、4-ブロモ-1-メチルイミダゾリジン、5-クロロイミダゾリジン、および5-ブロモ-1-メチルイミダゾリジンが含まれる。

【0085】ここで用いることのできるチアゾール化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいチアゾール化合物には、チアゾール、2-メチルチアゾール、5-メチルチアゾール、4-ブチルチアゾール、2-メチル-4-プロピルチアゾール、4-エチル-5-メチルチアゾール、2-(3-ヒドロキシプロピル)チアゾール、2-フェニルチアゾール、2-ベンジルチアゾール、4-フェニル-5-メチルチアゾール、2-シアノチアゾール、5-クロロチアゾール、および5-ブロモ-2-メチルチアゾールが含まれる。

【0086】ここで用いることのできるピロール化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいピロール化合物には、ピロール、1-メチルピロール、2-メチルピロール、3-ブチルピロール、1-メチル-2-プロピルピロール、2-エチル-3-メチルピロール、1-(3-ヒドロキシプロピル)ピロール、2-フェニルピロール、1-ベンジルピロール、2-フェニル-1-メチルピロール、3-シアノピロール、3-クロロピロール、および2-ブロモ-1-メチルピロールが含まれる。

【0087】ここで用いることのできるピリジン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいピリジン化合物には、ピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-ブチルピリジン、2-メチル-3-プロピルピリジン、3-エチル

4-メチルピリジン、4-(3-ヒドロキシプロピル)ピリジン、2-フェニルピリジン、3-ベンジルピリジン、4-フェニル-2-メチルピリジン、3-シアノピリジン、2-クロロピリジン、および3-ブロモ-5-メチルピリジンが含まれる。

【0088】ここで用いることのできるピラジン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいピラジン化合物には、ピラジン、2-メチルピラジン、3-メチルピラジン、2-ブチルピラジン、2-メチル-5-プロピルピラジン、2-エチル-6-メチルピラジン、2-(3-ヒドロキシプロピル)ピラジン、2-フェニルピラジン、2-ベンジルピラジン、2-フェニル-3-メチルピラジン、2-シアノピラジン、2-クロロピラジン、および2-ブロモ-5-メチルピラジンが含まれる。

【0089】ここで用いることのできるピリダジン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。ピリダジン化合物には、例えば、ピリダジン、3-メチルピリダジン、4-メチルピリダジン、3-ブチルピリダジン、3-メチル-4-プロピルピリダジン、3-エチル-6-メチルピリダジン、4-(3-ヒドロキシプロピル)ピリダジン、3-フェニルピリダジン、4-ベンジルピリダジン、4-フェニル-5-メチルピリダジン、4-シアノピリダジン、4-クロロピリダジン、および3-ブロモ-5-メチルピリダジンが含まれる。

【0090】ここで用いることのできるピロリジン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいピロリジン化合物には、ピロリジン、1-メチルピロリジン、4-フェニルピロリジン、2-メチルピロリジン、3-メチルピロリジン、1-ブチルピロリジン、1-メチル-2-プロピルピロリジン、3-メチル-4-メチルピロリジン、2-(3-ヒドロキシプロピル)ピロリジン、1-フェニル-2-メチルピロリジン、2-シアノピロリジン、2-クロロピロリジン、および2-ブロモ-1-メチルピロリジンが含まれる。

【0091】ここで用いることのできるモルホリン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいモルホリン化合物には、モルホリン、4-メチルモルホリン、3-メチルモルホリン、4-ブチルモルホリン、4-メチル-3-プロピルモルホリン、2-エチル-3-メチルモルホリン、4-(3-ヒドロキシプロピル)モルホリン、2-フェニルモルホリン、4-ベンジルモルホリン、3-フェニル-1-メチルモルホリン、3-シアノモルホリン、3-クロロモルホリン、および3-ブロモ-4-メチルモルホリンが含まれる。

【0092】ここで用いることのできるピリミジン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周

知である。好ましいピリミジン化合物には、ピリミジン、2-メチルピリミジン、4-メチルピリミジン、2-ブチルピリミジン、2-メチル-4-プロピルピリミジン、4-エチル-5-メチルピリミジン、2-(3-ヒドロキシプロピル)ピリミジン、2-フェニルピリミジン、2-ベンジルピリミジン、4-フェニル-2-メチルピリミジン、4-シアノピリミジン、2-クロロピリミジン、および4-プロモ-2-メチルピリミジンが含まれる。

【0093】ここで用いることのできるキノキサリン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいキノキサリン化合物には、キノキサリン、2-メチルキノキサリン、5-メチルキノキサリン、2-ブチルキノキサリン、2-メチル-3-プロピルキノキサリン、5-エチル-6-メチルキノキサリン、2-(3-ヒドロキシプロピル)キノキサリン、2-フェニルキノキサリン、5-ベンジルキノキサリン、2-フェニル-5-メチルキノキサリン、2-シアノキノキサリン、2-クロロキノキサリン、および2-プロモ-5-メチルキノキサリンが含まれる。

【0094】ここで用いることのできるキナゾリン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいキナゾリン化合物には、キナゾリン、2-メチルキナゾリン、4-メチルキナゾリン、2-ブチルキナゾリン、2-メチル-4-プロピルキナゾリン、5-エチル-6-メチルキナゾリン、2-(3-ヒドロキシプロピル)キナゾリン、2-フェニルキナゾリン、2-ベンジルキナゾリン、2-フェニル-4-メチルキナゾリン、4-シアノキナゾリン、4-クロロキナゾリン、および2-プロモ-4-メチルキナゾリンが含まれる。

【0095】ここで用いることのできるフタラジン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいフタラジン化合物には、フタラジン、1-メチルフタラジン、6-メチルフタラジン、1-ブチルフタラジン、1-メチル-4-プロピルフタラジン、1-エチル-6-メチルフタラジン、1-(3-ヒドロキシプロピル)フタラジン、5-フェニルフタラジン、1-ベンジルフタラジン、1-フェニル-4-メチルフタラジン、1-シアノフタラジン、1-クロロフタラジン、および1-プロモ-4-メチルフタラジンが含まれる。

【0096】ここで用いることのできるキノリン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいキノリン化合物には、キノリン、2-メチルキノリン、3-メチルキノリン、4-ブチルキノリン、5-メチル-2-プロピルキノリン、2-エチル-3-メチルキノリン、3-(3-ヒドロキシプロピル)キノリン、3-フェニルキノリン、4-ベンジルキノリン、3-フェニル-2-メチルキノリン、3-シアノキノ

ノリン、4-クロロキノリン、および2-プロモ-3-メチルキノリンが含まれる。

【0097】ここで用いることのできるプリン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいプリン化合物には、プリン、2-メチルプリン、8-メチルプリン、6-ブチルプリン、2-メチル-8-プロピルプリン、6-エチル-8-メチルプリン、8-(3-ヒドロキシプロピル)プリン、2-フェニルプリン、2-ベンジルプリン、6-フェニル-2-メチルプリン、8-シアノプリン、2-クロロプリンおよび8-プロモ-2-メチルプリンが含まれる。

【0098】ここで用いることのできるインダゾール化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいインダゾール化合物には、インダゾール、1-メチルインダゾール、3-メチルインダゾール、1-ブチルインダゾール、1-メチル-3-プロピルインダゾール、1-エチル-5-メチルインダゾール、3-(3-ヒドロキシプロピル)インダゾール、3-フェニルインダゾール、6-ベンジルインダゾール、6-フェニル-1-メチルインダゾール、3-シアノインダゾール、5-クロロインダゾール、および3-プロモ-1-メチルインダゾールが含まれる。

【0099】ここで用いることのできるインドール化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいインドール化合物には、インドール、1-メチルインドール、2-メチルインドール、3-ブチルインドール、1-メチル-2-プロピルインドール、2-エチル-3-メチルインドール、1-(3-ヒドロキシプロピル)インドール、2-フェニルインドール、1-ベンジルインドール、2-フェニル-1-メチルインドール、2-シアノインドール、5-クロロインドール、および3-プロモ-1-メチルインドールが含まれる。

【0100】ここで用いることのできるインドリジン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいインドリジン化合物には、インドリジン、1-メチルインドリジン、2-メチルインドリジン、3-ブチルインドリジン、5-メチル-1-プロピルインドリジン、2-エチル-1-メチルインドリジン、6-(3-ヒドロキシプロピル)インドリジン、3-フェニルインドリジン、7-ベンジルインドリジン、2-フェニル-3-メチルインドリジン、5-シアノインドリジン、7-クロロインドリジン、および3-プロモ-5-メチルインドリジンが含まれる。

【0101】ここで用いることのできるフェナジン化合物は、硬化反応を触媒作用するものが含まれ、当業者に周知である。好ましいフェナジン化合物には、フェナジン、1-メチルフェナジン、2-メチルフェナジン、2-ブチルフェナジン、1-メチル-7-プロピルフェナジン、1-エチル-4-メチルフェナジン、2-(3-

31

ヒドロキシプロピル) フェナジン、1-フェニルフェナジン、1-ベンジルフェナジン、1-フェニル-7-メチルフェナジン、2-シアノフェナジン、1-クロロフェナジン、および1-プロモ-2-メチルフェナジンが含まれる。

【0102】ここで用いることのできるフェナルザジン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいフェナルサジン化合物には、フェナルサジン、1-メチルフェナルサジン、2-メチルフェナルサジン、4-ブチルフェナルサジン、1-メチル-6-プロピルフェナルサジン、2-エチル-3-メチルフェナルサジン、1-(3-ヒドロキシプロピル)フェナルサジン、4-フェニルフェナルサジン、3-ベンジルフェナルサジン、2-フェニル-7-メチルフェナルサジン、3-シアノフェナルサジン、1-クロロフェナルサジン、および1-プロモ-8-メチルフェナルサジンが含まれる。

【0103】ここで用いることのできるフェノチアジン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいフェノチアジン化合物には、フェノチアジン、10-メチルフェノチアジン、1-メチルフェノチアジン、2-ブチルフェノチアジン、10-メチル-4-プロピルフェノチアジン、2-エチル-3-メチルフェノチアジン、4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノチアジン、10-フェニルフェノチアジン、1-ベンジルフェノチアジン、10-フェニル-4-メチルフェノチアジン、7-シアノフェノチアジン、4-クロロフェノチアジンおよび4-プロモ-10-メチルフェノチアジンが含まれる。

【0104】ここで用いることのできるピロリン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいピロリン化合物には、ピロリン、2-メチルピロリン、4-メチルピロリン、5-ブチルピロリン、5-メチル-1-プロピルピロリン、1-エチル-3-メチルピロリン、1-(3-ヒドロキシプロピル)ピロリン、5-フェニルピロリン、1-ベンジルピロリン、1-フェニル-4-メチルピロリン、3-シアノピロリン、5-クロロピロリンおよび2-プロモ-1-メチルピロリンが含まれる。

【0105】ここで用いることのできるインドリン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいインドリン化合物には、例えば、インドリン、1-メチルインドリン、2-メチルインドリン、3-ブチルインドリン、1-メチル-2-プロピルインドリン、2-エチル-2-メチルインドリン、1-(3-ヒドロキシプロピル)インドリン、1-フェニルインドリン、1-ベンジルインドリン、1-フェニル-2-メチルインドリン、5-シアノインドリン、7-クロロインドリンおよび5-プロモ-1-メチルインドリンが含まれる。

32

【0106】ここで用いることのできるピペリジン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいピペリジン化合物には、ピペリジン、1-メチルピペリジン、2-メチルピペリジン、3-ブチルピペリジン、1-メチル-2-プロピルピペリジン、2-エチル-4-メチルピペリジン、1-(3-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、1-フェニルピペリジン、1-ベンジルピペリジン、1-フェニル-2-メチルピペリジン、4-シアノピペリジン、3-クロロピペリジン、および4-プロモ-1-メチルピペリジンが含まれる。

【0107】ここで用いることのできるピペラジン化合物は、硬化反応を触媒作用するものであり、当業者に周知である。好ましいピペラジン化合物には、ピペラジン、1-メチルピペラジン、2-メチルピペラジン、3-ブチルピペラジン、1-メチル-4-プロピルピペラジン、1-エチル-3-メチルピペラジン、1-(3-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、2-フェニルピペラジン、1-ベンジルピペラジン、1-メチル-3-フェニルピペラジン、2-シアノピペラジン、2-クロロピペラジン、および1, 4-ジメチル-2-プロモピペラジンが含まれる。

【0108】抑制剤は、ホウ酸またはマレイン酸である。ここで用いられるホウ酸は、メタホウ酸および無水ホウ酸を含む、ホウ酸またはその誘導体を意味する。ホウ酸およびその誘導体は、付加した形態で、または転化した形態のいずれかにおいて本発明の組成物を添加した場合に抑制剤として作用し得る全てであると考えられる。ホウ酸は、マレイン酸よりも好ましい。ここで用いられる抑制剤は、低温、好ましくは140℃以下、より好ましくは150℃以下で硬化反応を抑制させるように作用する化合物を意味すべきである。抑制は、抑制剤を含んでいないような組成物と比較した、抑制剤を含む組成物のより長いストロークキュア時間(ゲル化時間)によって示される。

【0109】抑制剤および触媒は、本発明の組成物に別々に添加することができ、あるいは、錯体として添加することもできる。錯体は、触媒溶液と抑制剤溶液を接触させ、十分に混合することによって形成される。所望により、弱求核性アニオンを有する酸を存在させることもできる。このような接触は、一般に、周囲温度で行われるが、他の温度、例えば0℃~100℃、より好ましくは20℃~60℃の温度を用いることもできる。接触時間は、錯体の形成を完了するのに十分な時間であり、用いた温度によって、好ましくは1~120分間より好ましくは10~60分間である。各成分に用いる溶剤は、好ましくは混和性である。より好ましくは、同じ溶剤を用いる。触媒および抑制剤用の好ましい溶剤は、極性溶剤であり、アルコールが好ましい。低級アルコールは、さらにより好ましく、メタノールが最も好ましい。あるいは、錯体の成

分を純粋に、溶剤の不在下に接触させ、上記のように反応させることができる。

【0110】好ましい態様において、本発明の塗料に用いるホウ酸用溶剤は、活性水素原子を含まない極性溶剤または所望によりエーテル部分を含むジヒドロキシおよびトリヒドロキシ炭化水素である。活性水素原子を含まない極性溶剤の例は、*n*-メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシドである。

【0111】所望によりエーテル部分を含むジおよびトリヒドロキシ炭化水素は、2個または3個のヒドロキシ基を有する低分子量炭化水素あるいはグリコールエーテルである。C₂~C₄ジまたはトリヒドロキシ化合物が好ましい。例には、1,2-プロパンジオール、ジエチレングリコール、およびグリセリンが含まれる。本発明の塗料におけるホウ酸用のC₂~C₄ジもしくはトリヒドロキシ化合物の使用は、塗料のゲル化時間を増加させる。さらに、このような溶剤下におけるホウ酸を含む組成物は、数日間一定なゲル化時間によって示されるような安定性を示す。さらに、C₂~C₄ジもしくはトリヒドロキシ化合物を本発明の組成物におけるホウ酸用溶剤に用いる場合、それから製造した積層品は、かなり速い速度で処理装置に処理することができることもわかった。

【0112】組成物における触媒に関する存在する抑制剤の量は、エポキシ樹脂組成物のゲル化時間を調節するために調節することができる。所与の触媒の量で、抑制剤の相対量を減少させるとゲル化時間を減少させることができる。ゲル化時間を増加させるために、触媒の量を変化させずに抑制剤の量を増加させることができる。

【0113】あるいは、本発明の触媒生成物は、上記と本質的に同じ条件下にいずれかの程度でエポキシ樹脂に各成分を添加することによってエポキシ樹脂の存在下にその場で製造することができる。

【0114】抑制剤および所望により弱求核性アニオンを有する酸対触媒のモル比は、抑制剤を含まないような組成物と比較したゲル化時間の増加によって示されるように、ポリエポキシドまたはアドバンストエポキシ樹脂の反応を抑制するに十分であるモル比である。

【0115】上記のゲル化時間の増加を起こすが、さらに高温で完全に硬化させる抑制剤および所望により弱求核性アニオンを有する酸の特定の量を簡単な実験で決定することができる。抑制剤、および所望により弱求核性アニオンを有する酸、対触媒の好ましいモル比の範囲は、2.0phrまでのホウ酸を用いた場合に、0.1:1.0~4.0:1.0、より好ましくは0.4:1.0~3.0:1.0、さらにより好ましくは0.7:1.0~1.4:1.0、最も好ましくは0.75:1.0~1.35:1.0である。

【0116】最も好ましい比は、どのオニウムまたはアミン化合物をホウ酸またはホウ酸および弱求核性アニオンを有する酸の特定の混合物と混合したかに依存する。

例えば、イミダゾール化合物1モルあたりのホウ酸またはホウ酸および弱求核性アニオンを有する酸の混合物の好ましいモル比は、0.85:1~1.12:1であるが、最も好ましい比は0.93:1~1.1:1の範囲である。ホスホニウム化合物に対して、好ましい比は、0.95:1~1.35:1、より好ましくは1.1:1~1.25:1のホスホニウム化合物1モルあたりの酸のモル比である。他の触媒に対しては、種々の比とともに成分を混合し、簡単な通常の実験を行うことによってホウ酸対オニウムまたはアミン化合物の最適な比を決定することが容易である。ホウ酸またはホウ酸および弱求核性アニオンを有する酸の混合物の量が、イミダゾール1モルに対して約0.6モルよりも少ない場合、触媒はあまり潜伏性ではなく、酸または酸塩との反応の前のもとのイミダゾールの反応性に近づき始める。ホウ酸またはホウ酸および弱求核性アニオンを有する酸の混合物の量が、ホスホニウム1モルに対して約1.4モルよりも多い場合、触媒は、あまり潜伏性でなくなる。酸または酸塩の量がイミダゾール1モルに対して約1.14モルよりも多い場合、触媒は、より潜伏性でなくなる。

【0117】ホウ酸および弱求核性アニオンを有する酸の混合物を用いる場合、0.1:1~0.9:1、好ましくは0.2:1~0.8:1、より好ましくは0.3:1~0.7:1のホウ酸対弱求核性アニオンを有する酸のモル比を与える量で用いられる。

【0118】本発明の触媒生成物は、単独で、あるいは他の触媒、好ましくは、オニウムもしくはアミン化合物またはその組み合わせを弱求核剤を含む無機酸と反応させることによって得られた触媒生成物との組み合わせで用いることができる。「弱求核剤」または「弱求核性」なる語は、C.G.SwainおよびC.B.ScottによるJ. Am. Chem. Society, Vol. 75, p. 141 (1953)に記載されているように、物質が、0よりも大きく2.5よりも小さい求核性値「*n*」を有することを意味する。

【0119】弱求核性アニオンまたは弱求核剤を有する好ましい無機酸には、例えばフルオロホウ酸、フルオヒ酸、フルオアンチモン酸、フルオリン酸、クロロホウ酸、クロロヒ酸、クロロアンチモン酸、クロロリン酸、過塩素酸、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸、およびその組み合わせが含まれる。フルオロホウ酸が最も好ましい。

【0120】フルオロホウ酸は、しばしば、フルオロホウ酸またはテトラフルオロホウ酸水素と呼ばれる。これらのいずれの表現も式HBF₄によって表される化学物質に関する。

【0121】ひとつの態様において、エポキシ樹脂組成物は、ジエポキシド、ジヒドロキシ炭化水素またはハロゲン化ジヒドロキシ炭化水素、フェノール性ヒドロキシル部分を含まないエポキシ硬化剤、エポキシ硬化反応用触媒、および抑制剤を含む。この態様において、ジエポキシドは、ジヒドロキシ炭化水素またはハロゲン化ジヒ

ドロキシ炭化水素および硬化剤の両方と反応する。従って、ジエポキシドは、反応の間にその場でアドバンスされる。ひとつの態様において、ジエポキシド、ジヒドロキシ炭化水素またはハロゲン化ジヒドロキシ炭化水素および抑制剤は、硬化剤および触媒の添加の前に接触させることができる。それらの有用な多官能ジヒドロキシ炭化水素またはハロゲン化ジヒドロキシ炭化水素は、当業者に周知であり、例えば、上記の Lee および Neville、並びに、Bertram の米国特許第 4,594,291、カラム 8、24~36 行参照のこと。

【0122】本発明で用いられる成分の濃度は、全て、樹脂 100 部あたりの成分の重量部(phr)で示される。このような 100 部の樹脂は、特に、組成物に含まれるポリエポキシドに関する。存在することのできる硬化剤の量は、用いた特定の硬化剤によって変化させることができる。一般に、硬化剤の好ましい量は、樹脂 100 部あたり 0.5~30 部、より好ましくは、1.0~10.0、最も好ましくは 2~4 部の硬化剤である。硬化剤が芳香族ヒドロキシル含有化合物である態様において、このような硬化剤は、好ましくは 0.05:1~20:1、より好ましくは 0.1:1~10:1、最も好ましくは 0.2:1~5:1 の芳香族ヒドロキシル基対エポキシ基の比を与える量で用いることができる。触媒は、いくらか架橋を伴う、エポキシ樹脂の硬化を実質的に完了させるに十分な量で用いられる。好ましくは、触媒は、100 部の樹脂あたり約 0.01~10 部、より好ましくは 100 部の樹脂あたり 0.05~5 部、最も好ましくは 100 部の樹脂あたり 0.1~2.0 部の触媒量で用いられる。あるいは、触媒量は、エポキシ当量あたりのミリモルで示し、好ましくはエポキシ当量あたり 0.05~100、より好ましくは 0.1~50、さらにより好ましくは 0.5~20、最も好ましくは 1~10 ミリモルの触媒を用いる。用いられる抑制剤の量は、抑制剤を含まない同様な組成物と比較した場合に組成物のストロークキュアー時間(ゲル化時間)をかなり増加させる量である。ひとつの態様において、抑制剤は、2.0 phr まで、より好ましくは 1.5 phr までの量で存在する。好ましくは 0.05 phr 以上の抑制剤を用い、より好ましくは 0.1 phr 以上の抑制剤を用いる。等量の触媒を用いる、あるいは抑制剤および触媒の錯体をポリエポキシドと接触させる前に製造するそれらの態様において、ストロークキュアー速度がかなり増加するならば、5.0 phr までの抑制剤を用いることができる。

【0123】本発明の組成物は、塗布が望まれているいずれもの物品を塗布するために用いることができる。このような物品は、組成物で塗布することができ、塗膜は、部分的に硬化させ、または完全に硬化させることができる。塗膜が部分的に硬化される態様において、物品をさらに加工することができ、部分硬化樹脂を最終的に硬化させることができる。塗布される物質は、いずれの基材、例えば、金属、セメント、および強化材であるこ

とができる。好ましい態様において、物品は、複合材料または積層品用強化材である。

【0124】本発明の組成物で塗布することのできる強化材には、複合材料、プレプレグ、および積層品の形成において当業者によって用いられるいずれもの材料が含まれる。このような材料の形態の例は、クロス、メッシュ、ウェブ、繊維などである。好ましくは、このような材料は、ガラス、ガラス繊維、紙、プラスチック、例えば芳香族ポリアミド、およびグラファイトから製造される。好ましい材料には、クロスまたはウェブ形態の、ガラスまたはガラス繊維が含まれる。また、充填剤、染料、顔料、界面活性剤、および流れ調整剤を含む他の添加剤を存在させることもできる。

【0125】ポリエポキシド、硬化剤、触媒、および抑制剤を含む組成物は、当業者に公知の方法で用いられる物品と接触させることができる。このような接触方法の例には、粉末被覆、吹付塗、および組成物を含む浴と物品を接触させる方法が含まれる。好ましい態様において、物品は、浴中の組成物と接触させる。好ましくは、浴は、50~75%の固形分を含む。このような浴において、エポキシ樹脂組成物の種々の成分は、浴中に溶解し、または懸濁する。一種の溶剤を浴に用いることができるが、多くの適用において、別々の溶剤を混合物に添加する各成分に用いる。用いられた種々の溶剤が互いに混和性であることが好ましい。このような溶剤または希釈剤には、硬化前に組成物から逃散および揮発するものが含まれる。好ましいエポキシ樹脂用溶剤は、アセトンおよびメチルエチルケトンを含むケトンである。好ましい硬化剤用溶剤は、わずかに極性の溶剤、アミド、例えば、DMF、エーテルアルコール、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールまたはジプロピレングリコールのメチル、エチル、プロピル、またはブチルエーテル、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノールである。触媒および抑制剤は、好ましくは、極性溶剤、特にアルコール、好ましくは低級アルカノール、および最も好ましくはメタノール中に溶解する。

【0126】ひとつの態様において、本発明は、樹脂組成物および強化材からのプレプレグの製造方法である。このような方法には、溶剤中のポリエポキシド；溶剤中のポリエポキシド用硬化剤；極性溶剤中のホウ酸もしくはマレイン酸を含む抑制剤；および極性溶剤中のポリエポキシドと硬化剤の硬化を触媒作用する化合物を含む十分に混合された浴と強化材を接触させることが含まれる。塗布は、強化材がエポキシ樹脂、硬化剤、抑制剤、および触媒で塗布されるような条件下に生じる。その後、塗布した強化材は、溶剤が蒸発するに十分であるが、ポリエポキシドが加熱区分における滞留時間の間にかなり硬化する温度よりも低い温度の加熱区分に通させる。強化材は、浴において好ましくは 0.1 分~10 分、よ

37

り好ましくは0.3分～8分、最も好ましくは0.5分～3分の滞留時間を有する。このような浴の温度は、好ましくは0℃～100℃、より好ましくは10℃～40℃、最も好ましくは15℃～30℃である。塗布した強化材の加熱区分における滞留時間は、0.5～15分、より好ましくは1～10分、最も好ましくは1.5～5分である。加熱区分の温度は、残留するいずれもの溶剤が揮発して除去されるに十分であるが成分の硬化を完了させるほど高くない。このような区分の好ましい温度は、80℃～230℃、より好ましくは100℃～200℃、最も好ましくは140℃～190℃である。好ましくは、加熱区分において揮発性溶剤を除去するために、炉に不活性気体を通させる、または炉をわずかに真空に引くことは、いくらか意味がある。多くの態様において、塗布した材料を上昇させた温度の区分にさらす。第一区分は、溶剤を揮発させ、その結果除去できるように工夫されている。後者の区分は、ポリエポキシドの部分硬化、すなわち、いわゆるB-段階が得られるように工夫されている。

【0127】いくつかの態様において、塗布した物品を次いでさらなる加工のために他の位置に移すことができ、あるいは、材料をさらに溶剤除去後すぐに加工することができる。このようなさらなる加工において、塗布した強化材のいくつかのセグメントまたは部分を互いに接触させる。その後、接触させた部分をエポキシ樹脂が硬化するに十分な高温および高圧にさらす。ここで、隣接した部分上の樹脂は、反応し、強化材の間およびそのあたりに連続エポキシ樹脂マトリックスを形成する。硬化させる前に、部分を切断し、そして一部の所望の形態および厚さに積重ね、および折重ねることができる。用いる圧力は、どこでも1～200 kg/cm² であることができ、10～100 kg/cm² が好ましい。部分、または積層品において樹脂を硬化させるために用いられる温度は、特定の滞留時間、用いた圧力、および用いた樹脂に依存する。用いることのできる好ましい温度は、100℃～190℃、より好ましくは120℃～180℃、最も好ましくは140℃～175℃である。滞留時間は、どこでも30分～300分、より好ましくは45分～200分、最も好ましくは60分～180分であることができる。このような方法のひとつの態様は、連続方法として知られている。このような方法において、強化材を炉から取り出し、ほとんど所望の形態および厚さに配置し、そして特に、高温が180℃～250℃、より好ましくは190℃～210℃で、1～10分および2～5分の時間であるような、極めて高い温度で短時間プレスする。このような高速プレスによって、加工装置がより有効に用いられる。このような態様において、好ましい強化材は、ガラス、ウェブ、または織布である。

【0128】いくつかの態様において、積層品または最終生成物をプレスを除く後硬化にさらすことが望ましい。この工程は、硬化反応を完了させるために工夫され

38

る。後硬化は、通常、130℃～200℃で20分～200分間行われる。この後硬化工程は、真空中に行い、揮発し得るいずれもの成分を除去することができる。

【0129】本発明の組成物から製造した最終塗布強化部分は、しばしば、本発明の範囲内でない組成物を用いた場合よりも高いT_gを示す。いくつかの態様において、T_gは、通常の樹脂を用いて同様に製造した部分よりも少なくとも5℃高い。より好ましくは、T_gは、少なくとも10℃まで増加する。本発明の組成物を用いて製造した部分は、高い耐溶剤性を示し、例えば、試験方法条件下に1.0%よりも少ないN-メチルピロリドンの吸収を示す。

【0130】さらに、このような部分は、少ししか、または全く溶剤が閉じ込められないような高い熱的性能を示す。本発明の配合物は、好ましくは、先行技術の配合物と比較した場合に所与の温度でより長いゲル化時間を示す。

【0131】以下の例は、本発明を説明するために与えられ、特許請求の範囲を限定することを意図しない。特記しない限り、全ての部および%は、重量で表す。

【0132】例

例1-ワニスの調製

容器中においておよそ30分間攪拌しながら、4種の溶液を混合および配合することによって、ワニスを調製した。4種の溶液には、125部の、20%の臭素含有量および、430のエポキシ当量を有し、テトラプロモビスフェノールAおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルから調製した、80%の固形分（不揮発分）を有する、メチルエチルケトン(MEK)に溶解した臭素化エポキシ樹脂；2.19部のホウ酸溶液（メタノール中20%）；36部の、ジメチルホルムアミド（22.6%）およびプロピレングリコールのモノエチルエーテル（69.9%）に溶解したジアンジアミド（7.5%）溶液；並びに4部の2-メチルイミダゾール（2-MI）溶液（メタノール中10%）が含まれていた。

【0133】例2-ワニスの調製

容器中においておよそ30分間簡単に攪拌しながら以下の4種の溶液を混合および配合することによって、第二のワニスを調製した：125部の、20%の臭素含有量および430のエポキシ当量を有し、テトラプロモビスフェノールAおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルから調製した、80%の固形分を有する、メチルエチルケトン(MEK)に溶解した臭素化エポキシ樹脂；1.65部のホウ酸溶液（メタノール中20%）；40部の、ジメチルホルムアミド（22.6%）およびプロピレングリコールのモノメチルエーテル（69.9%）に溶解したジアンジアミド（7.5%）；並びに3.5部の2-メチルイミダゾール（2-MI）溶液（メタノール中10%）。

【0134】例3-ワニスの調製

62.2部の、約180のエポキシ当量を有する2, 2-ビス

(4-ヒドロキシフェニル) プロパンのポリグリシジルエーテル、32.8部のテトラプロモビスフェノールA、および5.0部のプロピレングリコールのモノメチルエーテルを含む溶液を、ポリグリシジルエーテルおよびテトラプロモビスフェノールA (TBBA) を室温で混合および配合し、130℃に加熱することによって調製した。均質な混合物を得るために、およそ30分を必要とした。混合物を70℃に冷却し、プロピレングリコールのモノメチルエーテルを添加した。均質な溶液を得るためにさらに30分を必要とした。

【0135】 容器中においておよそ30分間簡単に攪拌しながら上記の溶液と以下の3種の溶液を混合および配合することによって、第三のワニスを調製した：1.57部のホウ酸溶液（メタノール中20%）；34.2部の、ジメチルホルムアミド（22.6%）およびプロピレングリコールのモノメチルエーテル（69.9%）に溶解したジシアンジアミド（7.5%）；並びに3.8部の2-メチルイミダゾール溶液（メタノール中10%）。

【0136】 例4-ワニスの調製

容器中においておよそ30分間簡単な攪拌によって以下の4種の溶液を配合および混合することによって、第四のワニスを調製した：125部の、20%の臭素含有量および418のエポキシ当量を有し、テトラプロモビスフェノールAおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルから調製した、80%の固形分を有する、メチルエチルケトンに溶解した臭素化エポキシ樹脂；4.5部のホウ酸溶液（メタノール中20%）；40部のジメチルホルムアミド（22.6%）およびプロピレングリコールのモノメチルエーテル（69.9%）に溶解したジシアンジアミド（7.5%）；並びに1.6部の2-メチルイミダゾール溶液（メタノール中50%）。

【0137】 例5-ワニスの調製（本発明の例ではない）

容器においておよそ30分間簡単な攪拌によって以下の3種の溶液を混合および配合することによって、ワニスを調製した：125部の、20%の臭素含有量および430のエポキシ当量を有し、テトラプロモビスフェノールAおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルから調製した、80%の固形分（不揮発分）を有する、メチルエチルケトン（MEK）に溶解した臭素化エポキシ樹脂；40部の、ジメチルホルムアミド（22.6%）およびポリプロピレングリコールのモノメチルエーテル（69.9%）に溶解したジシアンジアミド（7.5%）；並びに1部の、メタノール中の2-メチルイミダゾール（10%溶液）。

【0138】 例6-ワニスの調製（本発明の例ではない）

容器においておよそ30分間簡単な攪拌によって以下の3種の溶液を混合および配合することによって、ワニスを調製した：125部の、20%の臭素含有量および430のエポキシ当量を有し、テトラプロモビスフェノールAおよ

びビスフェノールAのジグリシジルエーテルから調製した、80%の固形分（不揮発分）を有する、メチルエチルケトン（MEK）に溶解した、臭素化エポキシ樹脂；40部の、ジメチルホルムアミド（22.6%）およびポリプロピレングリコールのモノメチルエーテル（69.9%）に溶解したジシアンジアミド（7.5%）；並びに2.5部の、メタノール中の2-メチルイミダゾール（10%溶液）。

【0139】 例7-ワニスの調製

容器においておよそ30分間簡単な攪拌によって以下の4種の溶液を混合および配合することによって、ワニスを調製した：125部の、20%の臭素含有量および430のエポキシ当量を有し、テトラプロモビスフェノールAおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルから調製した、80%の固形分を有する、メチルエチルケトンに溶解した、臭素化エポキシ樹脂；40部の、ジメチルホルムアミド（22.6%）およびプロピレングリコールのモノメチルエーテル（69.9%）に溶解したジシアンジアミド（7.5%）；並びに97.1部のメタノール中に溶解した、82.1部の2-メチルイミダゾールおよび63.65部のホウ酸を混合し、60%の固形溶液を得ることによって得られた1.67部の溶液。

【0140】 例8-ワニスの調製

32.8部のテトラプロモビスフェノールAを有する62.2部の2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンのポリグリシジルエーテル、および5.0部のアセトンを含む溶液を、ポリグリシジルエーテルおよびテトラプロモビスフェノールA (TBBA) を室温で配合および混合し、130℃に加熱することによって調製した。均質な混合物を得るためにおよそ30分を必要とした。混合物を70℃に冷却し、アセトンを添加した。均質な溶液を得るためにさらに30分を必要とした。

【0141】 上記の溶液と以下の3種の溶液を容器においておよそ30分間簡単に攪拌しながら混合および配合することによって、ワニスを調製した：38部の、ジメチルホルムアミド（22.6%）およびプロピレングリコールのモノメチルエーテル（69.9%）に溶解したジシアンジアミド（7.5%）；並びに1.425部の、97.1部のメタノール中に溶解した、82.1部の2-メチルイミダゾールおよび63.65部のホウ酸を混合し、60%の固形分を有する溶液を得ることによって得られた生成物。

【0142】 例9-ワニスの調製

容器においておよそ30分間簡単な攪拌によって以下の3種の溶液を配合および混合することによって、ワニスを調製した：125部の、20%の臭素含有量および430のエポキシ当量を有し、テトラプロモビスフェノールAおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルから調製した、80%の固形分を有する、メチルエチルケトン（MEK）に溶解した臭素化エポキシ樹脂；40部の、ジメチルホルムアミド（22.6%）およびプロピレングリコールのモノメチルエーテル（69.9%）に溶解した、ジシアンジアミ

41

ド (7.5%) ; 並びに3.17部の、97.1部のメタノールに溶解した、82.1部の2-メチルイミダゾールおよび 63.65部のホウ酸を混合し、60%の固形分を得ることによって得られた生成物。

【0143】例10-ワニスの調製 (本発明の例ではない)

容器においておよそ30分間簡単な撈拌によって以下の溶液を配合および混合することによって、ワニスを調製した: 58.95部の、約180のエポキシ当量を有する2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンのグリシジルポリエーテル; 31.05部のテトラプロモビスフェノールAおよび10部のメチルエチルケトン; 40.8部の、ジメチルホルムアミド (22.6%) およびプロピレングリコールのモノメチルエーテル (69.9%) に溶解したジシアジアミド (7.5%) ; 並びに5.4部の、メタノール中に溶解した2-エチル-4-メチルイミダゾール (10%溶液)。

【0144】例11-ワニスの調製 (本発明の例ではない)

容器においておよそ30分間室温で簡単な撈拌によって以下の溶液を混合および配合することによって積層用ワニスを調製した: 125部の、21.5%の臭素含有量および 5*

170℃での静止ゲル化時間	60~120 秒	NEMA LI 1-12.19
170℃での流量	2~25%	NEMA LI 1-14.32
揮発分	<1%	
樹脂含有量	37~44%	NEMA LI 1-12.16

【0147】ここでNEMAは、国家電気製造業者協会 (National Electrical Manufacturers Association) を意味する。上記の試験は、与えた数に相当する試験手順に従って行った。この試験手順は、2101 L. Street N.W., Suite 300, Washington DC 20037に位置するNEMAから得ることができる。

【0148】積層板の調製

2枚の銅箔シート間に積上げ、実験室用プレスをかかけた8層のプレプレグ (15cm×15cm) から積層板を得た。

【0149】試験方法

ワニスの特性測定

ゲル化時間測定

150℃, 160℃および 170℃の熱板の表面上で混合物を反応させることによって、異なるワニスのゲル化時間を測定した。温度は、Signotherm温度計によって計算した。

【0150】ガラス転移温度測定

ゲル化時間測定に用いたワニス配合物から調製したフィルムにおいてガラス転移温度を測定した。フィルムを30分間 170℃で熱板上に硬化させた。試料を10℃/分で操作した。ガラス転移温度は、10℃/分の加熱で Mettler TA 2000 DTAによって測定した。ガラス転移温度として吸熱応答の変曲点のマイナス5℃をとった。

42

*20のエポキシ当量を有し、テトラプロモビスフェノールAおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルから調製した、80%の固形分を有する、メチルエチルケトン (MEK) に溶解した、臭素化エポキシ樹脂; 40部の、ジメチルホルムアミド (22.6%) およびポリプロピレングリコールのモノメチルエーテル (69.9%) に溶解したジシアジアミド (7.5%) ; 並びに1部の、メタノール中の2-メチルイミダゾール (10%溶液)。

【0145】プレプレグおよび電気用積層板の調製手順
プレプレグの調製

積層用ワニスを含む樹脂浴を通してクロスを引き、次いで0.5mm~1.5mmに設定してドクターバーを通し上げ、そして例2~5には140℃~190℃に、例7~13には150℃~170℃に変化させた温度の炉の段階加熱区分に通すことによって、INTER GLASSから市販入手可能なガラス繊維E型7628に例2~5および7~13のワニスを塗布した。加熱区分の全長は、3mであった。ガラスクロスに樹脂浴および加熱区分に0.8~3.2m/分の速度で通した。用いた水平処理装置のパラメーターを調節し、以下の特性を有するプレプレグを生成させた。

【0146】

試験方法

170℃での静止ゲル化時間	60~120 秒	NEMA LI 1-12.19
170℃での流量	2~25%	NEMA LI 1-14.32
揮発分	<1%	
樹脂含有量	37~44%	NEMA LI 1-12.16

【0151】プレプレグの特性測定

ゲル化時間測定-ストロークキュアー

ガラス繊維から部分的に硬化した樹脂を取り出し、170℃の正確に調整した熱板上に置いた。次いで、ゲル化が起こるまで、金属線ですトロークさせた。熱板と樹脂の第一接触からゲル化までの時間をプレプレグの静止反応性またはゲル化時間として記録した。

【0152】揮発分決定

およそ10cm×10cmのプレプレグ試料をほぼ 0.001g (W₁)に秤量した。

【0153】試料を15分間 163℃の空気循環炉に置き、除去させてすぐにデシケーターに置き、冷却した。冷却してから、試料を再秤量し、W₂として重量を記録した。揮発分は、

揮発分 (%) = (W₁ - W₂) × 100 / W₁
から計算した。

【0154】樹脂含有率

樹脂含有率は、プレプレグの正確に決定した表面を単に秤量し、ガラスクロスと同じ面積の重量と比較することによって測定した。樹脂含有量は、

% = (プレプレグの樹脂含有物のスクエアの重量 - ガラスのスクエアの重量) / (プレプレグのスクエアの重量) × 100 によって得た。

【0155】流れ測定

流れ試験は、B段階の程度を示し、プレス操作内での樹脂系の挙動を模擬する。NEMA LI 1-14.32 手順に従い、決定した大きさのプレプレグ6層をおよそ0.01gに秤量し、注意深く並列にそれらの端とともに積重ね、ともに締め付け、予備加熱したプレス中に装填した。プレスプレートの温度は、170℃であり、圧力は、14kg/cm²であった。10分後に、試験片を取り出し、冷却させた。次いで、流れた樹脂を切断し、ほぼ0.01gに秤量することによって取り出した。樹脂流は、次の等式から計算した：

流れ (%) = [(初期重量 - 流れた樹脂を有さない重量) / 初期重量] × 100。

【0156】流れ測定 (連続プレスプロセスから得たプレプレグ) 6枚の試料、10cm×10cmをプレプレグシートに切断し、2枚の銅箔間にはさみ込み、光沢のある銅側はプレプレグに面し、剥離シートとして働く。実験室用プレスを30barの圧力で210℃に加熱した。1分のプレス時間で流れ試料を得た。試料を秤量し、50cm²のディスクを100cm²の試料に打ち抜いた。流れは、流れ (%) = [(試料重量 - 2 × (ディスク重量)) / 初期重量] × 100 として得た。

【0157】積層板の試験

【0158】耐薬品性

耐薬品性を測定するために、腐蝕させた積層板5cm×5cm片を切断し、秤量し、23℃でN-メチルピロリドン溶剤に30分間浸漬させた。この試験片を乾燥させ、次いで秤量し、含浸量を重量増加として得た。

【0159】ガラス転移温度の測定

積層板のガラス転移温度を10℃/分の加熱速度で Mettler TA 2000 DTAによって測定した。吸熱応答の変曲点のマイナス5℃をガラス転移温度としてとった。

【0160】耐湿性

12片の腐蝕させた積層板6cm×1.5cmを30, 60, または90分間120℃で1.2気圧のスチーム下の圧力がま中に置いた。次いで、乾燥させた後に、はんだ浴(260℃)に浸

漬させた(20秒)。吸湿性をふくれの形成による観測から決定した。銅剥離強さ

【0161】積層板から銅を剥離させるに必要な強さによって銅とエポキシ樹脂の結合力を決定した。銅剥離強さ試験は、IPC試験方法2, 4, 8剥離強度、Metal Fortにより行った。10cm×10cm正方形の銅箔を本発明の積層板に積層した。室温で試験片の剥離強さを試験した。銅箔を、剥離線を試験端に垂直になるようにおよそ1インチ剥離させた。1インチ上に出ている剥離させた金属ストリップと試験片を水平面上にクランプさせた。ジョーが金属ストリップの全幅を覆い、剥離線に平衡になるように、クランプのジョー間に箔の端を挟ませた。力を鉛直面に加え、金属箔を2インチ/分で引いた。負荷を観測し、ポンド/インチ(幅)に変換した。最終剥離強さを3回の試験の平均として得た。

【0162】例1~6のワニスのゲル化時間を測定した。結果を表Iにまとめた。表Aに、例1~11で調製したワニスの成分をまとめた。エポキシ樹脂は、例3でビスフェノールAをテトラプロモビスフェノールAのかわりに用いたことを除き、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルから調製した。

【0163】例1, 2, 4~7, 9, および11において、エポキシ樹脂を80重量%の固形分溶液として添加した。ジシアンジアミドは、7.5%の固形分溶液として添加した。未錯化の、ホウ酸は、メタノール中20%の固形分溶液として添加した。未錯化2-MIをメタノール中10%の固形分溶液として添加し、例4において、溶液は50%の固形分を有していた。例7~9において、ホウ酸および2-MIは、メタノール中の60重量%の固形分の錯体として添加した。錯体中のホウ酸の重量%は、26.6%であり、2-MIの重量%は33.4%であった。例10において、触媒は、10重量%の溶液中の2-エチル-4-メチルイミダゾールである。

【0164】

【表1】

表 A

例	樹 脂		ジシアンジ アミド (DICY)		ホウ酸 (BA)		2 MI		錯 体	
	部 Sol	部 樹脂	部 Sol	部 DicY	部 Sol	部 BA	部 Sol	部 2 MI	あり なし	部
1	125	100	36	2.7	2.19	.55	4	4	なし	
2	125	100	40	3.0	1.65	.33	3.5	.35	なし	
3	-	95	39.2	2.6	1.57	.31	3.8	.38	なし	
4	125	100	40	3.0	4.5	.9	1.6	.8	なし	
5*	125	100	40	3.0	-	-	1	.1	なし	
6*	125	100	40	3.0			2.5	.25	なし	
7	125	100	40	3.0	-	.44	-	.56	あり	1.67
8		95	38	2.85	-	.37	-	.48	あり	1.425
9	125	100	40	3.0	-	.83	-	1.06	あり	3.17
10*	100	90	40.8	3.06	-	-	5.4	.54	なし	
11*	125	100	40	3.0	-	-	1.0	.1	なし	

* 本発明の例ではない。

【0165】

【表2】

表 1

異なる温度での異なるワニスのゲル化時間

例	150℃での ゲル化時間 (秒)	160℃での ゲル化時間 (秒)	170℃での ゲル化時間 (秒)	T _g * (℃)
1	445	319	203	150
2	390	271	172	148
3	310	220	140	148
4	353	240	161	152
5 **	362	245	171	125
6 **	194	133	88	134

* ガラス転移温度は、170℃で30分間異なるワニスを硬化させる
ことによって得られたフィルムにおいて測定した。

** 本発明の例ではない。

【0166】積層品の調製および試験

例2, 3, 4, 5のワニスを用いて積層品を調製した。
このような積層品の特性は、上記の手順を用いて決定した。
例2~4のワニスから得たプレプレグを40分間 165℃で（室温から 165℃に10分で加熱し、165℃で30分間）圧力をコントロールしながらプレスし、1.3~1.6

mmの厚さを有する積層品を得た。第二の試験片の例4の
ワニスを用いて調製したプレプレグを 200℃で5分間30
kg/cm² でプレスした。例5の積層品は、以下のプレス
サイクルを用いて調製した。

【0167】

	圧力 (kg/cm ²)	時間 (分)
1. 室温から 170℃	14	30
2. 170℃での保持	40	90
3. 室温への冷却	40	15

15 この結果を表IIにまとめた。

*【表3】

【0168】

*

表 II

FR-4樹脂配合物、ワニス、プレプレグ、および積層品の特性

例	2	3	4		5*
			I	II	
処理装置の設定 炉の温度区分 1/2(℃)	148/183	150/190	150/171	154/182	150/170
巻取速度 (m/分)	1.5	3	0.85	2	2.6
ワニスの特性 170℃でのゲル 化時間(秒)	172	140	161	161	171
粘度 (Ford Cup No.4、秒)	28	27	40	40	44
プレプレグの特 性					
樹脂成分(%)	40.7	39	46.5	44	37.5
揮発物(%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
静止ゲル化時 間(170℃、秒)	66	54	-	65	140
流れ(%)	11.2	13.8	6.6	18	25.7
外觀	良好	優れる	良好	良好	良好
積層品の特性					
T _g (℃)	143	142	148	152	127
耐薬品性 (NMP吸収%)	0.6	0.2	0.4	0.3	0.5
ふくれ抵抗 (PCT MIN)	60	60	-	-	60
銅の剥離強度 (N/cm)	18	18	17	18	21

* 本発明の例ではない。

【0169】例7～11のワニスから調製した積層品の特性を上記のように試験した。特性を表IIIにまとめた。例7～11のワニスから得たプレプレグを165℃でプレス中下に15、30、60、および90分間プレスした。例9および10から得たプレプレグを210℃で2～3分プレスし

た。プレスの圧力は、40kg/cm²の連続プレスサイクルに設定した。

【0170】

【表4】

表 III

FR-4樹脂配合物、ワニス、プレプレグ、および積層品の特性

例	7	8	11 *
ワニスの特性			
170℃でのゲル化時間 (秒)	147	119	300
粘 度 (Ford Cup No.4、秒)	29	20	21
プレプレグの特性			
樹脂成分 (%)	43	41	40
揮発物 (%)	0.17	0.26	-
170℃での静止ゲル化時間 (秒)	60	104	139
流 れ (%)	14.3	21.6	11.8
外 観	良好	良好	良好
積層品の特性 (165℃で30分間で得られた)			
T _g (℃)	142	142	122
耐薬品性(NMPの吸収 (%))	0.2	0.2	3.3
ふくれ抵抗 (PCT MIN)	30	30	30
剥離強度 (N/cm)	17.2	17	20

* 本発明の例ではない。

【0171】例9, 10から積層品を調製した。ワニス、
プレプレグ、および積層品の特性を表IIIAにまとめた。

【0172】
【表5】

表 III A

連続プレス方法硬化樹脂用FR-4樹脂配合物、
プレプレグ、および積層品の特性

例	9	10	
ワニスの特性			
170℃でのゲル化時間	91	106	
粘 度 (Ford Cup No.4、秒)	28	19	
プレプレグの特性			
樹脂含有率 (%)	40.7	42	
揮発物 (%)	0.1	0.1	
流 れ (%)	4.5	3.5	
外 観	良好	良好	
積層品の特性 (210℃で2〜3分で得られた)			
T _g (℃ 1/11)**	2分	145/145	136/136
	3分	146/147	136/135
耐薬品性(NMPの吸収 (%))	2分	0.1	0.5
	3分	0.05	0.5
銅剥離強度(N/cm)	17	18	

** T_g は、同じ材料に対して2回測定し、両方の値を報告した。

第2回目の測定は、試料を前の試験から冷却した後に行った。

【0173】例7および11のワニスのガラス転移温度および耐溶剤性を測定した。結果を表IVにまとめた。 * 【0174】

表 IV

例7および11の積層板に測定したガラス転移温度および耐溶剤性

プレス時間 (分)		15	30	60	90
7	T _g (℃)	125	142	145	146
	NMPの吸収 (%)	0.3	0.16	0.16	0.15
11*	T _g (℃)	107	122	123	124
	NMPの吸収 (%)	4.4	3.3	2.5	2.4

* 本発明の例ではない。

【0175】上の数は、ガラス転移温度である。下の数は、N-メチルピロリドン(NMP)にさらした場合の増加分(重量%)である。

【0176】
【表7】

表 V

例7、8及び5の処理装置のパラメーター及び
ブレブレグの特性の比較

例	7	8	5*
ワニスのゲル化時間(170℃、秒)	147	119	171
炉の温度(記録) 区分1(℃)	150	145	150
区分2(℃)	170	165	170
ギャップ(mm)	0.6 0.6	1 1	0.75 0.65
巻取速度(m/分)	2.5 2.8	2.6 3	2.3 2.6
ブレブレグの特性 樹脂含有率(%)	39.8 42.1	41.2 43.0	39.5 37.5
170℃までの静止ゲル化時間(秒)	102 126	104 108	116 140
流れ(%)	16.7 18.3	21.6 23	17.6 25.7
外観	良好 良好	良好 良好	良好 良好

* 本発明の例ではない。

【0177】例1～11のワニスから調製したフィルム、ブレブレグ、および積層品は、本発明の樹脂組成物が、本発明の範囲内でない樹脂組成物よりもかなり高いガラス転移温度を有する、硬化または部分硬化生成物を製造することを説明する。

【0178】例12

以下の成分から下記の方法によってイソシアネート改質エポキシ樹脂を調製した：400部の、約180のエポキシ当量を有する2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)のポリグリシジルエーテル；260部の、2，2-ビス(4-ヒドロキシ-3，5-ジプロモフェニル)プロパン(テトラプロモビスフェノールA)および2，2-ビス(4-ヒドロキシ-3，5-ジプロモフェニル)プロパン(テトラプロモビスフェノールA)のジグリシジルエーテルから調製した49%の臭素含有量を有する臭素化エポキシ樹脂；0.6部の、等量のメタノールに溶解した2-フェニルイミダゾール；90部のメチレンジフェニルジイソシアネート(Dow Chemical Companyから商標名Voramate M 220の下に市販入手可能)並びに、250部のメチルエチルケトン。次の手順によって樹脂を調製した。

【0179】液体エポキシ樹脂および臭素化エポキシ樹脂を反応器に装填した。混合物を攪拌し、約90℃に窒素雰囲気下に加熱した。2-フェニルイミダゾール触媒を90℃に達すると混合物に添加した。混合物を150℃に加熱した。メチレンジフェニルジイソシアネートを30～45

20分間かけて添加した。反応温度を155～175℃に添加の間に保持した。混合物をさらに30分間加熱した。一部を除去し、滴定してエポキシ含有量を決定した。12%であることがわかった。混合物を130℃に冷却し、メチルエチルケトンを添加した。

【0180】2.5部の、メタノール溶液中のホウ酸(20%)(0.5phrのホウ酸)；42.66部の、ジメチルホルムアミド(22.6%)およびプロピレングリコールのモノメチルエーテル(69.9%)溶液(3.2phr)中のジシアンジアミド(7.5%)；並びに、1.1部の、メタノール中(0.55phr)の50%の2-メチルイミダゾールと133.33部のイソシアネート改質エポキシ樹脂溶液を室温で30分間配合した。

【0181】例13-本発明の例ではない

42.66部の、ジメチルホルムアミド(22.6%)およびプロピレングリコールのモノエチルエーテル(69.9%)溶液中のジシアンジアミド(7.5%)および0.18部の、メタノール(0.09phr)中の50%の2-メチルイミダゾールと例12のように調製した133.33部のイソシアネート改質エポキシ樹脂を室温で30分間配合した。

【0182】例12および13のワニスを用いてブレブレグおよびラミネートを調製した。上記の方法によって、ワニス、ブレブレグ、およびラミネートの特性を決定した。結果を表VIにまとめた。

【0183】

【表8】

表 VI

	例 12	例 13 *
ワニスの特性		
ゲル化時間(170℃) 秒	191	253
粘度(Ford cup No.4、秒)	28	30
処理パラメーター 炉の温度(区分 1/2、℃)	154/174	150/178
巻取速度 (m/分)	2.1	1.8
プレプレグの特性		
樹脂の含有率 (%)	44	43
ゲル化時間(170℃、秒)	70	115
流 れ (%)	16.5	----
積層品の特性 (45分(175℃))		
T _g (℃ 1/11)**	179/182	155/165
NMP吸収 (%)	0.11	0.18

* 本発明の例ではない。

【0184】例12および13は、本発明のエポキシ樹脂組成物から調製した積層品が、特許請求の範囲内でないものよりも良好なガラス転移温度を示すことを示す。例13のゲル化時間は、例12のゲル化時間よりも長く、一方、例13の触媒量は、0.09phrであり例12の触媒量は、0.55phrであった。

【0185】例14～19

125部の、20%の臭素含有量および 418のエポキシ当量を有し、メチルエチルケトン(80%固形分)に溶解した、テトラプロモビスフェノールAおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルから調製した、臭素化エポ

キシ樹脂;40部の、ジメチルホルムアミド(22.6%)およびプロピレングリコールのモノメチルエーテル(69.9%)(3phr)のジシアンジアミド溶液(7.5%);触媒および例15、17、および19において、ホウ酸を配合することによって、ワニスを調製した。触媒およびホウ酸の相対量を表VIIIにまとめた。ワニスから調製した30、および60分間 170℃で硬化させたフィルムのゲル化時間およびガラス転移温度を測定した。結果を表VII にまとめた。

【0186】

【表9】

表 VII

例	触 媒	phr	ホウ酸 (phr)	ワ ニ ス			ガラス転移 温度 (°C)	
				150 °C	160 °C	170 °C	30 分	60 分
14*	エチルトリフェニ ルホスホニウムア セテート・酢酸錯 体	0.2	0	--	--	307	--	131
15	エチルトリフェニ ルホスホニウムア セテート・酢酸錯 体	1.0	0.524	--	--	391	--	140
16*	ブチルジメチルア ミン	0.2	0	366	299	240	130	138
17	ブチルジメチルア ミン	1.0	0.524	--	347	245	136	143
18*	ジイソブチルアミ ン	0.2	--	--	--	510	--	--
19	ジイソブチルアミ ン	1.0	0.524	--	--	>780	--	--

* 本発明の例ではない。

【0187】例20～40

異なる量の硬化剤、ジシアンジアミド；抑制剤、ホウ酸；および触媒、2-メチルイミダゾールを用いて3種の異なる樹脂からワニスを調製した。樹脂Aは、20%の臭素含有量および418のエポキシ当量を有し、メチルエチルケトン（80%固形分）に溶解した、テトラプロモビスフェノールAおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルから調製した、臭素化エポキシ樹脂である。

【0188】樹脂Bは、19%の臭素含有量および395のエポキシ当量を有し、メチルエチルケトン（80%固形分）中の、テトラプロモビスフェノールAおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルから調製した、臭素化エポキシ樹脂である。

【0189】樹脂Cは、20%の臭素含有量および430のエポキシ当量を有し、メチルエチルケトン（80%の固形分）に溶解した、テトラプロモビスフェノールAおよび

ビスフェノールAのジグリシジルエーテルから調製した、臭素化エポキシ樹脂である。

【0190】樹脂溶液は、ジメチルホルムアミド（22.6%）およびプロピレングリコールのモノメチルエーテル（69.9%）中のジシアンジアミド（7.5%）；メタノール中のホウ酸（20%のホウ酸）；並びにメタノール中の2-メチルイミダゾール（10%の2-メチルイミダゾール）と約30分間で攪拌しながら周囲温度で配合した。各ワニスのゲル化時間150°C、160°C、および170°Cで決定した。30分間170°Cで硬化させ、例33～38のフィルムは60分間硬化させたフィルムを各樹脂から調製した。フィルムのガラス転移温度を決定した。結果を表VIIIにまとめた。

【0191】

【表10】

表 VIII

例	樹脂	硬化剤 (phr)	ホウ酸 (phr)	触媒 (phr)	ゲル化時間 (秒)			T _g (℃)
					150℃	160℃	170℃	
20	A	3	0.33	0.2	1086	484	303	134
21	A	3	0.33	0.3	532	340	212	148
22	A	3	0.33	0.4	353	232	152	148
23	A	3	0.33	0.5	250	163	100	153
24	A	2.7	0.437	0.3	662	454	278	137
25	A	2.7	0.437	0.4	445	319	203	149
26	A	2.7	0.437	0.5	288	230	141	146
27	A	2.7	0.437	0.6	221	170	91	153
28	A	2.7	0.524	0.3	751	508	389	147
29	A	2.7	0.524	0.4	528	390	256	147
30	A	2.7	0.524	0.5	386	274	164	148
31	A	2.7	0.524	0.6	283	200	132	158
32	B	2.7	0.65	0.6	319	--	158	153**
33	B	2.7	0.75	0.65	292	--	156	157**
34	B	2.7	0.7	0.65	286	--	142	149**
35	C	2.7	0.65	0.6	347	--	165	156**
36	C	2.7	0.75	0.65	313	--	155	157**
37	C	2.7	0.7	0.65	293	--	148	152**
38	C	2.7	0.8	0.8	205	162	100	154
39	C	3	0.25	0.3	342	234	165	147
40	C	3	0.25	0.4	233	163	98	144

170℃で60分の滞留時間

【0192】例41

125部の樹脂B；37.33部の、ジメチルホルムアミド（2.6%）およびプロピレングリコールのモノメチルエーテル（69.9%）中のジシアンジアミド（7.5%）；2.5部のメタノール中のホウ酸（20%）；並びに1.1部のメタノール中の2-メチルイミダゾール（50%）を含むワ*

*ニスを例1に記載したように調製した。ワニスのゲル化時間を150および170℃で周期的に11日間かけて測定した。結果をIXにまとめた。

【0193】

【表11】

表 IX

室温でのワニスの貯蔵安定性

日数	0	3	4	5	11
150℃でのゲル化時間 (秒)	386	381	--	387	386
170℃でのゲル化時間 (秒)	164	173	171	173	172

【0194】例41は、本発明の組成物が11日間安定であることを示す。

【0195】例42～48

125部の、20%の臭素含有量および418のエポキシ当量を有し、メチルエチルケトン（80%の固形分）中に溶解した、テトラプロモビスフェノールAおよびビスフェノ

ールAのジグリシジルエーテルから調製した、臭素化エポキシ樹脂；40部の、ジメチルホルムアミド（22.6%）、およびプロピレングリコールのモノメチルエーテル（69.9%）中（3phr）のジシアンジアミド（7.5%）溶液；触媒（ピリジンもしくはトリフェニルホスフィン）および例44と47においてホウ酸の抑制剤を配合すること

によってワニスを調製した。ゲル化時間を測定した。触媒およびホウ酸の相対量並びに結果を表Xにまとめた。 * 【0196】

表 X

例	触 媒	phr	ホウ酸 (phr)	170℃でのゲル 化時間 (秒)
42*	ビリジン	0.2	—	361
43*	ビリジン	0.4	—	308
44	ビリジン	1.1	1	319
45*	ビリジン	1.5	—	223
46*	トリフェニルホスフィン	0.2	—	395
47	トリフェニルホスフィン	1.5	1	354
48*	トリフェニルホスフィン	1.5	—	202

* 本発明の例ではない。

【0197】例49~90

異なる量の触媒、硬化剤および抑制剤を有するワニスを以下の手順によって調製した。ストロークキュアー速度、ゲル化時間およびガラス転移温度を決定した。化合物の量、ゲル化時間およびガラス転移温度を表XIにまとめた。

【0198】ビスフェノールAのジグリシジルエーテルをテトラプロモビスフェノールAで4.7~5.0%のエポキシドまでアドバンスし、次いで9.8~10.1%のエポキシドにビスフェノールAのジグリシジルエーテルと配合することによって調製した臭素化エポキシ樹脂に20%のメタノール中のホウ酸溶液を添加し、最終生成物をアセトン中に80%の固形分まで希釈した。混合物を均質になるまで攪拌し、次いで異なる時間、周囲温度に放置させ

た。この溶液に10%のジシアンジアミド溶液（均質になるまで攪拌したジメチルホルムアミドおよびプロピレングリコールのモノメチルエーテルの50/50混合物中10重量%のジシアンジアミド）を添加し、次いでメタノール中40%の2-メチルイミダゾール溶液を添加し、均質になるまで攪拌した。次いでこの溶液を周囲温度でゲル化時間または硬化した生成物が得られる前に2時間放置させた。

【0199】ゲル化時間は、175℃でのストロークキュアー手順によって決定した。ガラス転移温度は、転移の中間値を用いて、10℃/分の昇温速度で示差走査熱量計(DSC)によって決定した。

【0200】

【表13】

表 XI

例	ホウ酸 (phr)	2メチルイミ ダゾール(phr)	ジシアンジ アミド(phr)	ゲル化時 間(秒)	T _g (℃)	放置時間 (時間)
49	0.4	0.35	2.5	246"	146	24
50	0.4	0.35	3	246"	145	24
51	0.4	0.75	3	87.5°	135	24
52	0.4	0.75	2.5	86.5"	140	24
53	0.8	0.75	2.5	186"	143	24
54	0.8	0.75	3	181.5	142	24
55	0.8	0.35	3	288	148	24
56	0.8	0.35	2.5	349.5	154	24
57	0.6	0.55	2.75	189.5	149	24
58	0.6	0.55	2.75	197	148	24
59	0.6	0.55	2.75	190	140	0
60	0.6	0.55	2.75	214	144	1.5
61	0.6	0.55	2.75	232	149	24
62	0.6	0.55	2.75	232	150	12
63	1.01	0.55	2.75	278	156	1.5
64	1.51	0.55	2.75	270	158	1.5
65	1.01	0.55	2.75	270	157	24
66	1.51	0.55	2.75	268	161	24
67	1.01	0.55	2.75	273	154	12
68	1.51	0.55	2.75	270	---	12
69	1.01	0.35	2.5	---	157	15
70	1.51	0.35	2.5	---	162	15

【0201】

【表14】

表 XI (続き)

例	ホウ酸 (phr)	2-メチルイミ ダゾール(phr)	ジシアンジ アミド(phr)	ゲル化時 間(秒)	T _g (℃)	放置時間 (時間)
71	0.6	0.55	2.75	230	153	0
72	0.6	0.55	2.75	205	153	1
73	0.6	0.55	2.75	199	146	2
74	0.6	0.55	2.75	201	149	3
75	0.6	0.55	2.75	202	---	6
76	0.2	0.175	2	353	140	2
77	0.2	0.175	2.5	349	147	12-16
78	0.2	0.35	2.5	140	138	12-16
79	0.2	0.35	2	162	142	12-16
80	0.4	0.35	2	298	151	12-16
81	0.4	0.35	2.5	260	149	12-16
82	0.4	0.175	2.5	451	150	12-16
83	0.4	0.175	2	571	140	12-16
84	0.3	0.2625	2.25	290	---	12-16
85	0.3	0.2625	2.25	284	149	12-16
86	0.8	0.175	2	583	148	12-16
87	0.8	0.175	2.5	485	149	12-16
88	0.8	0.35	2.5	360	153	12-16
89	0.8	0.35	2	433	153	12-16
90	1.4	0.263	2.25	232	154	12-16
91	1.4	0.263	2.25	230	155	12-16

* 例48～58のストローク時間は、2つの試料の平均である。

【0202】例92～102

以下の成分を例92～102 で用いた。

【0203】溶液A 2-メチルイミダゾールおよび固体フルオロホウ酸の重量が合計重量の40～50重量%となるように、1モルの2-メチルイミダゾールを1.03モルのフルオロホウ酸水と十分な量のメタノールの存在下に混合した。

【0204】溶液B 2-メチルイミダゾールおよびホウ酸の重量が、合計混合物の重量の40～50%となるように、1モルの2-メチルイミダゾールを1.03モルのホウ酸と、ホウ酸の重量におよそ等しい量の水および十分な量のメタノールの存在下に混合した。

【0205】触媒の調製以下の例で用いた触媒は、溶液AもしくはB、またはその配合物のいずれかを用了。あるいは、触媒は、混合物を、または、別々に、フルオロホウ酸およびホウ酸を2-メチルイミダゾールに添加し、得られた混合物をメタノールで3成分に対して40～50%の固形分に希釈することによって調製した。一般に、得られた混合物を16～24時間50℃～60℃で用いる前

に蒸解することが好ましい。あるいは、

【0206】触媒A-1 溶液A、この触媒は、混合後すぐに用いた。

触媒A-2 溶液A、この触媒は、用いる前に60℃の炉中で24時間貯蔵した。

触媒1 溶液B、この触媒は、混合後すぐに用いた。

【0207】触媒1-A 溶液B、この触媒は、用いる前に24時間60℃の炉中に貯蔵した。

触媒2 0.2モルの2-メチルイミダゾールを与えるに十分な量の溶液Aを、0.1モルの2-メチルイミダゾールを与えるに十分な量の溶液Bと混合した。この触媒は、混合後すぐに用いた。

【0208】触媒2-A 0.2モルの2-メチルイミダゾールを与えるに十分な量の溶液Aを、0.1モルの2-メチルイミダゾールを与えるに十分な量の溶液Bと混合した。次いで、この組み合せた溶液を60℃の炉中に24時間用いる前に貯蔵した。

【0209】触媒3 0.2モルの2-メチルイミダゾールを与えるに十分な量の溶液Aを、0.2モルの2-メチ

67

ルイミダゾールを与えるに十分な量の溶液Bと混合した。この触媒は、混合後すぐに用いた。

【0210】触媒3-A 0.2モルの2-メチルイミダゾールを与えるに十分な量の溶液Aを、0.2モルの2-メチルイミダゾールを与えるに十分な量の溶液と混合した。次いで、この組み合せた溶液を60℃の炉中に24時間用いる前に貯蔵した。

【0211】触媒4 0.1モルの2-メチルイミダゾールを与えるに十分な量の溶液Aを、0.1モルの2-メチルイミダゾールを与えるに十分な量の溶液Bと混合した。この触媒は、混合後すぐに用いた。

【0212】触媒5 0.1モルの2-メチルイミダゾールを与えるに十分な量の溶液Aを、0.2モルの2-メチルイミダゾールを与えるに十分な量の溶液Bと混合した。この触媒は、混合後すぐに用いた。

【0213】例92~97

粘度安定性

80重量%の、(1)181.5のエポキシ当量を有するビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよび(2)エポキシ1モルあたり0.98モルのビスフェノールAのモル比で混合したビスフェノールAのバラ異性体の、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液に、表XI

68

I に示したように1モルあたり3~9ミリモルの2-メチルイミダゾール対エポキシのモル比を与えるに十分な一部の上記触媒溶液を添加した。25℃で測定した初期粘度を記録した。

【0214】次いで、一部の試験片を50℃の炉中に貯蔵した。周期的に試験片を取り出し、25℃で測定した粘度を記録した。粘度データおよび2日目と比較した粘度の増加率(%)を表XII に記録した。

【0215】反応性

10 エポキシとフェノール化合物の反応を促進するためのこれらの触媒の相対反応性は、上記のようにエポキシおよびビスフェノールと触媒を(溶剤を配合しない)配合することによって得た。ビスフェノールをエポキシ中に、およそ100℃~150℃に加熱することによって溶解させ、次いでおよそ60℃に冷却し、そして触媒を添加して均質になるまで攪拌した。次いで、150℃での粘度の経時変化を記録した。著しい粘度の変化がみられる前の時間を誘導時間として表XIIIに記録した。粘度対温度のlogをプロットすることによって得られた直線の勾配を表XIIIに反応性の相対速度として記録した。

【0216】

【表15】

表 XII

	例 92	例 93
触 媒		
種類	2	3
量 ^a	3	3
初期粘度		
cps	1583	1558
Pa・s	1.583	1.558
1日目の粘度		
cps	1740	1760
Pa・s	1.740	1.760
増加分 (%)	10	13
5日目の粘度		
cps	2202	2443
Pa・s	2.202	2.443
増加分 (%)	27	39
7日目の粘度		
cps	2423	3391
Pa・s	2.423	3.391
増加分 (%)	39	93
12日目の粘度		
cps	3495	7058
Pa・s	3.495	7.058
増加分 (%) ^b	101	301

^a エポキシド1当量あたりの触媒のミリ当量

^b 最も近くに概算した

【0217】

【表16】

表 XIII

例番号	触媒		誘導時間 (分)	相対反応速度
	種類	量 [*]		
92	2	3	21	68
93	3	3	19	67
94	1-A	3	ND [*]	ND [*]
95	2-A	3	17	76
96	5	9	8	130
97	3-A	3	15	81
98	A-1	9	85	42
99	1	4.5	10	84
100	1	9	5	240
101	2	9	20	68
102	3	9	20	67

* エポキシド1当量あたりの触媒のミリ当量

^{*} 測定せず

【0218】例 103~109

メチルエチルケトン中の、445のエポキシ当量を有し、テトラプロモビスフェノールAおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルの反応によって調製された、80%の臭素化エポキシ樹脂；10%あるいは20%の異なる溶剤中のホウ酸溶液(BA)；ジメチルホルムアミド(2.6%)および1-メトキシ-2-プロパノール(69.9%)中に溶解した7.5%のジシアンジアミド溶液；並びにメタノール中10%の2-メチルイミダゾール(2-MI)溶液を配合することによって、例103~109のワニス

を調製した。均質な溶液が得られるまで室温でおよそ2時間樹脂溶液とホウ酸溶液をまず配合した。ジシアンジアミド溶液、次いで2-MI溶液を次いで添加し、試験前におよそ2時間混合した。各ワニスのゲル化時間を170℃にコントロールした熱板の加熱面上で決定し、得られたフィルムを30分間熱板上で硬化させた。ガラス転移温度およびゲル化時間を表XIVに報告する。組成物は、以下の量の反応性成分：樹脂溶液 125部、ジシアンジアミド2.8phr、ホウ酸(BA)0.4phr、2-メチルイミダゾール0.45phrを含む。

【0219】

【表17】

表 XIV

例	ホウ酸用溶剤	170℃でのゲル化時間(秒) 老化日数			170℃で30分硬化させたフィルムのT _g (℃)	溶剤 8P℃
		0	3	4		
103	1, 2-プロパンジオール (10%BA)	206	212	213	145	187
104	ジエチレングリコール (20%BA)	197	198	193	149	245
105	エチレングリコール (20%BA)	206	206	213	147	197
106	N-メチルピロリドン (10%BA)	195	197	-	148	202
107	メタノール (20%BA)	183	188	186	150	65
108	グリセリン (20%BA)	301	303	-	144	290
109	DMSO (20%BA)	184	185	186	150	189

【0220】例 110~115

N-ベンジルジメチルアミン(BDMA)を2-メチルイミダゾールのかわりに系の促進剤として用いたことを除き、例 110~115 のワニス为例 102~108 に記載した方法に従い調製した。組成物は、以下の反応成分、樹脂溶液 1*

*25部、ホウ酸(BA)0.4phr、ジシアンジアミド2.7phr、BDMA 0.8phrを含む。ゲル化時間およびガラス転移温度試験の結果を表XVにまとめた。

【0221】

【表18】

表 XV

例	ホウ酸用溶剤	170℃ (秒) でのゲル化時間 老化日数		170℃で60分硬化させたフィルムのT _g (℃)
		2時間	24時間	
110	1, 2-プロパンジオール (10%BA)	370	337	136
111	ジエチレングリコール (10%BA)	337	283	139
112	エチレングリコール (20%BA)	362	320	135
113	グリセリン (20%BA)	483	441	133
114	DMSO (20%BA)	338	289	139
115	メタノール (20%BA)	332	275	139

【0222】例 116~128

メチルエチルケトン中の、446のエポキシ当量を有する、テトラプロモビスフェノールAとビスフェノールAのジグリシジルエーテルの反応によって調製された、79.5%の臭素化エポキシ樹脂溶液、10%のメタノール中のホウ酸溶液；ジメチルホルムアミド (22.6%) および1-メトキシ-2-プロパノール (69.9%) に溶解した7.5%のジシアンジアミド溶液、並びに10%のメタノール中の2-メチルイミダゾール (2-MI) 溶液を配合することによって、例 116~128のワニスを調製した。均質溶液を得るまで樹脂溶液をまず室温でおよそ2時間ホ

ウ酸溶液と配合した。ジシアンジアミド溶液、次いで2-メチルイミダゾール溶液を次いで添加し、試験前におよそ2時間混合した。各ワニスのゲル化時間を170℃にコントロールした熱板の加熱面上で決定し、得られたフィルムを45分間熱板上で硬化させた。次にDSCによる硬化フィルムの分析によりT_gの結果を得、表に報告した。老化させたワニス (24~48時間) のゲル化時間を報告した。100部の樹脂あたりの抑制剤、硬化剤、および触媒の量 (部) を表XVI にまとめた。

【0223】

【表19】

表 XVI

例	ホウ酸 (phr)	Dicy (phr)	2-MI (phr)	ゲル化時間老化時間			T _g (℃)
				2時間	24時間	48時間	
116	0.01	2.5	0.03	313	292	295	121
117	0.01	3.5	0.03	246	227	241	137
118	0.01	2.5	0.13	150	142	150	134
119	0.01	3.5	0.13	137	131	134	140
120	0.11	2.5	0.13	255	404	415	** 133
121	0.11	3.5	0.03	272	279	261	138
122	0.11	2.5	0.13	205	238	239	137
123	0.11	3.5	0.13	159	183	182	144
124	0.06	3	0.08	203	214	223	138
125*	0	3	0.08	144	168	167	138
126	0.11	3	0.05	283	315	-	134
127*	0	3	0.05	197	197	-	138
128	0.06	3	0.05	252	273	-	137

* ワニスの 125及び127 は比較例である。

** T_g は90分硬化させたフィルムから得た。

【0224】例 116～128 は、触媒および硬化剤の濃度を保持した場合のホウ酸濃度の増加により組成物のゲル化時間が安定に増加することを示す。さらに、硬化フィルムのT_g は、比較的安定を保ち、またはホウ酸の濃度の増加とともに増加した。

【0225】例 129～137

容器においておよそ2時間簡単な攪拌によって以下の3種の溶液を混合および配合することによって、例 129～137 のワニスを調製した。約350 の平均分子量および約180 のエポキシ当量を有する2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのグリシジルポリエーテルを38部、テトラプロモビスフェノールAを25.9部、商標名Sirfen 0-1100の下でS. I. R. から入手可能なフェノールノボラックおよびメチルエチルケトン25部含む第一溶

液を、均質な溶液が得られるまで(およそ2時間)50～60℃の温度で成分を配合および混合することによって調製した。第二溶液は、10%のメタノール中のホウ酸である。第三溶液は、10%のメタノール中の2-メチルイミダゾール(2-MI)である。

【0226】樹脂溶液をまずおよそ2時間室温でホウ酸溶液と配合した。次いで、2-MI溶液を添加し、およそ2時間試験の前に混合した。各ワニスのゲル化時間を170℃にコントロールした熱板の加熱面上で決定し、得られたフィルムを90分間熱板上で硬化させた。結果を表XV IIに報告する。

【0227】

【表20】

表 XVII

例	ホウ酸 (phr)	2-MI (phr)	ゲル化時間 170℃; 秒	T _g (℃)
129 *	0	0.1	234	136
130	0.1	0.1	269	-
131	0.2	0.1	304	-
132	0.3	0.1	315	136
133	0.6	0.1	348	141
134 *	0	0.2	126	143
135	0.2	0.2	161	144
136 **	0.2	0.2	153	-
137	0.6	0.2	169	1468

* 例 129及び134 は比較例である。

** 樹脂溶液 (1) は、まず、ホウ酸溶液と配合し、5日間
60℃の炉で老化させた。その老化溶液を2-MI溶液と室
温でおよそ2時間配合した。

【0228】例 129~137 は、フェノール硬化系がホウ
酸の増加によって、硬化フィルムのガラス転移温度を実
質的に影響せずにゲル化時間を長くすることを示す。

【0229】例 138~139

約180 のEEWを有するビスフェノールAのグリシジル
エーテル並びにヘキサメトキシメチルメラミンおよびビ
スフェノールAのポリマーを含む樹脂配合物と、ホウ酸
溶液および2-メチルイミダゾール溶液 (両方ともメタ*

* ノール中10%) を混合することによって、例 138および
139 のワニスを調製した。樹脂をまずおよそ2時間室温
でホウ酸溶液と配合した。均質混合物を次いで2-MI溶
液とおよそ2時間試験前に混合した。ゲル化時間および
T_g を表XVIII に報告する。

【0230】

【表21】

表 XVIII

例	ホウ酸 (phr)	2-MI (phr)	ゲル化時間 170℃; 秒	170℃でのT _g (℃分)
138 *	0	0.2	176	133
139	0.6	0.2	270	129

* 例138 は、比較例である。

【0231】例 140~141

およそ1時間室温で以下の成分、約180 のエポキシ当量
を有する2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロ
パンのグリシジルポリエーテルを 100部、無水メチルテ
トラヒドロフタル酸を80部、ホウ酸溶液 (メタノール中
10%) およびベンジルジメチルアミン(BDMA)を配合およ
び混合することによって、例 140~141 のワニスを調製
した。ホウ酸およびBDMAの部を表XIX に報告した。硬化
フィルムのゲル化時間およびT_g を測定した。以下の方
法によって、ゲル化時間を測定した。20gの硬化剤配合
物を試験管中にのせ、金属線を配合物中に置き、ゲルタ
イマーに連結させ、管を 140℃の油浴に浸漬した。金属
線が動かなくなったとき、組成物はゲル化している。油
浴中への管の浸漬から金属線が動かなくなるまでの時間

をゲル化時間として測定した。ガラス転移温度を行った
フィルムの硬化サイクルは、次の通りである： 100℃で
4時間および 140℃で12時間。結果を表XIX にまとめ
た。

【0232】

【表22】

表 XIX

例	ホウ酸 (phr)	BDMA (phr)	ゲル化時間 140℃; 秒	T _g (℃)
140 *	0	0.5	302	110
141	0.5	0.5	341	90

* 例140 は、比較例である。

フロントページの続き

(72)発明者 チャーリー ズイー・ホツズ
アメリカ合衆国、カリフォルニア 94598,
ウォルナット クリーク, モンテゴ #50
1293

(72)発明者 ルイス エル・ウオーカー
アメリカ合衆国、テキサス 77531, クル
ート, パーバラ ドライブ 246
(72)発明者 ジョゼフ ガン
フランス国, 67100 ストラスブール, リ
ュ ドウ リンバツシュ, 17